Université de Strasbourg **Faculté de Pharmacie**

ANNÉE SCOLAIRE 1943-1944 N° 338

Contribution à l'étude du dosage volumétrique du Bismuth dans certains sels par réduction et oxydation chromique

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 14 février 1944
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION PHARMACIE)

par

Gilbert-Fernand BUOT
Pharmacien
Diplômé d'analyses de produits biologiques et alimentaires

Examinateurs de la Thèse { M. P. CORDIER, Professeur, *Président.* / M. Y. VOLMAR, Professeur / M. C. LAPP, Professeur } *Juges.*

IMPRIMERIE SAINT-BRUNO, GRENOBLE
M. PAILLET, *Directeur*

1944

Contribution à l'étude du dosage volumétrique du Bismuth dans certains sels par réduction et oxydation chromique

Université de Strasbourg — **Faculté de Pharmacie**

ANNÉE SCOLAIRE 1943-1944 — N° 338

Contribution à l'étude du dosage volumétrique du Bismuth dans certains sels par réduction et oxydation chromique

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 14 février 1944
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION PHARMACIE)

par

Gilbert-Fernand BUOT
Pharmacien
Diplômé d'analyses de produits biologiques et alimentaires

Examinateurs de la Thèse :
M. P. CORDIER, Professeur, *Président*
M. Y. VOLMAR, Professeur } *Juges*
M. C. LAPP, Professeur }

IMPRIMERIE SAINT-BRUNO, GRENOBLE
M. PAILLET, *Directeur*

1944

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ⚕, C. ⚚
VOLMAR, *Assesseur*, ✻, I. ⚕.
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ⚚, ⚚, ⚕.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ⚕, ⚚.

PROFESSEURS

MM. A. SARTORY, C. ✻, I. ⚕, C. ⚚	Bactériologie.
N...	Botanique.
VOLMAR, ✻, I. ⚕	Chimie organique.
GUILLAUME, O. ✻, ⚚, I. ⚕, ⚚	Pharmacie galénique.
LAPP, I. ⚕	Chimie analytique.
CORDIER, ⚕	Pharmacie chimique.
R. SARTORY, ⚕, ⚚	Matière médicale.
DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ⚕, ⚚.

COURS COMPLEMENTAIRES

MM. A. SARTORY	Hygiène.
N...	Hydrologie.
VOLMAR	Chimie minérale.
GUILLAUME	Zoologie.
LAPP	Physique.
PRELOT	Législation et Déontologie.
CORDIER	Chimie biologique.
R. SARTORY	Cryptogamie.
N...	Pharmacodynamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. COLLARD, ✻, ⚚, I. ⚕	Chimie pharmaceutique.
N...	Chimie et Physique.
GAZET DU CHATELIER	Histoire naturelle.
LEDOUX, ✻	Bactériologie et Parasitologie.

A MON PÈRE,

A MA MÈRE,

Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de mon grand amour filial et de ma profonde reconnaissance.

A MA FEMME,

En témoignage de ma tendre affection.

A MA FAMILLE,

A MES AMIS.

A mon Maître et Président de Thèse,

MONSIEUR LE PROFESSEUR PAUL CORDIER,

Professeur

de Pharmacie Chimique et Chimie Biologique

à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

Avec l'assurance de mes sentiments reconnaissants

et de ma respectueuse gratitude.

A mes Juges :

MONSIEUR LE PROFESSEUR VOLMAR,

Professeur de Chimie Générale,
Membre Correspondant de l'Académie de Médecine,
Chevalier de la Légion d'Honneur,

MONSIEUR LE PROFESSEUR LAPP,

Professeur d'Analyse et de Toxicologie.

Hommage de ma profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

Pour doser le bismuth dans les sels officinaux, la Pharmacopée indique l'emploi de la gravimétrie. Cette méthode, simple pour les sels minéraux et organiques non accompagnés de substances fixes et réductrices, puisqu'une simple calcination amène le sel au stade Bi^2O^3, devient plus complexe pour les autres sels organiques. La calcination n'est plus possible directement. Pour l'iodobismuthate de quinine, par exemple, le Codex indique la transformation en tartrate, l'élimination de la quinine, puis l'addition de carbonate d'ammonium pour obtenir un carbonate de bismuth recueilli et calciné. La manipulation devient longue et délicate.

Pour éviter les difficultés et surtout la longueur de ces dosages gravimétriques, beaucoup ont dirigé leurs recherches vers la volumétrie. Mais, là aussi, d'autres difficultés sont apparues et de très nombreuses méthodes ont été proposées. KUBINA et PLICHTA ont indiqué un principe qui a été repris en 1928 par MAHLER. Après avoir réduit le sel de bismuth par l'aluminium en milieu alcalin, il dissolvait le bismuth recueilli dans le sulfate ferrique et titrait le sulfate ferreux formé par manganimétrie.

En 1941, M. BOUTROS, dans une thèse de doctorat en pharmacie, reprenait l'étude de cette méthode. Il compara l'action de divers réducteurs sur trois sels officinaux : carbonate, sous-nitrate, et sous-gallate. Il en indiqua les conditions d'emploi et conclut à l'intérêt d'utiliser la réduction en milieu acide. Il chercha également à améliorer les résultats par une transformation en émétique soluble.

En 1942, M. ZACHARIE, dans un travail présenté comme thèse de doctorat, continuait l'étude de M. BOUTROS sur les trois mêmes sels de bismuth. Il concluait, comme ce dernier, à l'avantage de la réduction en milieu acide. Mais, au lieu de dissoudre le bismuth obtenu par réduction du sel dans une solution de sulfate ferrique, dissolution trop lente, il étudia l'oxydation par une solution sulfo-chromique dont il précisa les con-

ditions d'emploi. Il titra l'excès de liqueur chromique, soit directement avec une solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal (chromométrie directe), soit, par retour, après addition d'un excès de solution de sulfate ferreux et dosage par manganimétrie. Il essaya ensuite l'oxydation par une solution nitro-chromique, mais renonça à l'emploi de la chromométrie indirecte, l'acide nitrique empêchant l'appréciation du virage du permanganate.

Sur les conseils de M. le Professeur CORDIER, nous avons poursuivi l'étude du dosage volumétrique du bismuth. Nous avons repris le problème de la réduction en essayant d'autres réducteurs et en nous attachant surtout à la réduction en milieu alcalin. Puis nous avons examiné l'oxydation sulfo et nitro-chromique. La chromométrie directe à l'aide de la solution de sulfate ferreux ammoniacal ne nous étant pas apparue précise, nous avons étudié une nouvelle méthode : l'iodométrie et en avons précisé les conditions d'emploi. En outre, M. ZACHARIE. ayant renoncé à la chromo-manganimétrie dans l'oxydation nitro-chromique, nous avons étudié le problème et nous avons précisé les conditions nécessaires à réaliser pour que la chromo-manganimétrie soit possible. Enfin, nous avons appliqué l'oxydation chromique à d'autres sels de bismuth du Codex et nous avons étudié la transformation en complexes.

Nous adopterons dans notre exposé le plan suivant :

1er CHAPITRE : Bibliographie sur le dosage du bismuth où nous insisterons sur les méthodes non signalées dans les travaux précédents.

2e CHAPITRE : Travail personnel. Examen des techniques antérieures. Résultats obtenus. Etude personnelle d'une méthode utilisant l'hydrosulfite en milieu acide. Examen de la méthode utilisant le zinc en milieu acide. Examen de la méthode utilisant l'aluminium en milieu alcalin. Critiques. Améliorations.

3e CHAPITRE : Examen de la méthode chromométrique directe. Critiques Chromométrie indirecte. Utilisation de l'iodométrie, étude personnelle.

4e CHAPITRE : Utilisation de la manganimétrie dans l'emploi du mélange nitro-chromique. Critiques. Mise au point. Résultats.

5e CHAPITRE : Etude de certains sels de bismuth complexes : avantage à engager le bismuth sous cette forme. Etude du tartrate de bismuth, de l'iodobismuthate de quinine. Essais d'ap-

plication au dosage du bismuth dans le carbonate et le sous-nitrate.

CONCLUSIONS : Avant de commencer l'exposé de notre travail, qu'il nous soit permis ici de remercier M. le Professeur CORDIER pour son amabilité à notre égard pendant notre séjour dans son laboratoire et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Qu'il nous soit permis de remercier également MM. les Professeurs VOLMAR et LAPP qui nous ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury de thèse.

PREMIER CHAPITRE

TRAVAUX EFFECTUES SUR LE DOSAGE DU BISMUTH

Les méthodes gravimétriques sont les premières en date dans la littérature. C'est en 1853 que H. ROSE proposa le premier dosage du bismuth par transformation en sulfure. Par la suite, d'autres auteurs montrèrent la possibilité de précipitation en phosphate, oxalate, etc. Mais la difficulté consistait dans l'obtention de précipités de composition fixe. Si des difficultés existaient en gravimétrie, elles ne devaient pas être moindres, lorsque, à partir de 1876, les analystes dirigèrent leurs recherches vers la titrimétrie. Là, les réactions n'étaient pas toutes simples et totales, et les résultats n'étaient pas constants. Dans une étude critique faite beaucoup plus tard, en 1909, BALAVOINE constatait en effet que toutes les méthodes volumétriques, indiquées avant lui, étaient inexactes (1).

Dès 1882, des méthodes physiques par électrolyses furent indiquées. Mais le bismuth est un métal qui adhère mal à la cathode. Aussi de nombreux essais devaient-ils être faits afin de préciser toutes les conditions de voltage, température, ampérage et la nature tant de l'électrolyte que des électrodes.

Quand les sels de bismuth furent entrés dans la thérapeutique courante et lorsqu'il fallut en suivre l'élimination chez les malades en traitement, et en déterminer des traces, la colorimétrie devait fournir un nouveau champ d'expériences qui furent faites à partir de 1923.

De très nombreux travaux ont donc été faits simultanément sur le bismuth ; beaucoup d'études ont été faites, puis reprises plus tard. Avant de commencer l'exposé de notre travail personnel, nous indiquerons les dosages extrêmement variés qui ont été proposés.

DOSAGES GRAVIMÉTRIQUES.

Le dosage indiqué en 1853 par H. ROSE consiste à peser le bismuth à l'état de sulfure (2). Il suffit de faire passer en milieu suffisamment acide et à chaud un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure est recueilli sur filtre, lavé à l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, séché et pesé. Le même auteur, un peu plus tard (3), constatait que le sulfure de bismuth était complètement réduit à l'état métallique par le cyanure de potassium avec formation de sulfo-cyanure de potassium. La réduction lui semblait si parfaite qu'il proposait de l'appliquer au dosage du bismuth en pesant le bismuth métallique recueilli.

D'autres dosages très variés devaient par la suite être proposés. Tout d'abord des dosages par déplacement du bismuth de sa solution. Dans la solution azotique du bismuth, on plonge une lame de plomb pure, sur laquelle le bismuth métallique ne tarde pas à se déposer (4). S'il y a beaucoup de bismuth en présence, on étend la solution d'eau à mesure que le métal se dépose. Lorsque tout le bismuth a été précipité sous la forme d'une poudre noire, on retire la lame de plomb, on la rince et l'on rassemble le précipité sur un filtre ; on le lave à l'eau, puis à l'alcool. On fait sécher à douce chaleur et on pèse. Ce procédé permettrait, le cas échéant, de séparer le bismuth du plomb. Cette dernière méthode, ancienne, a été reprise en 1930, mais en utilisant le dépôt sur une lame de cuivre. L'auteur le recommande même comme micro-dosage (5). Pour obtenir un dépôt suffisamment compact, il faut ajouter un peu de chlorure cuivrique $CuCl^2$. Ce procédé permet de doser de 2 jusqu'à 10 milligrammes dans 100 cm^3 et de déceler 0 mmg, 5 dans 100 cm^3, avec une erreur inférieure à 0,9 %. Si la solution à doser contient plus de bismuth, il convient de la diluer.

LÖWE, en 1858, remarqua que le sous-nitrate de bismuth était décomposable par l'eau froide avec formation de sel plus basique. Si on ajoute à l'eau 1/500 de nitrate d'ammonium, on peut laver le sous-nitrate à froid sans qu'il éprouve la moindre décomposition. Il n'en est pas de même à chaud dans le cas où l'azotate d'ammonium serait acide. Si on décompose l'azotate neutre de bismuth par l'eau en évaporant dans une capsule de manière à chasser l'acide mis en liberté et si l'on renouvelle cette opération à plusieurs reprises jusqu'à ce que le résidu n'abandonne plus d'acide nitrique, on obtient, après lavage avec la solution d'azotate d'ammonium, un sel blanc cristallin qui renferme 80,47 % d'oxyde de bismuth. Cette propriété peut être utilisée pour le dosage du bismuth (6). On évapore la solution azotique jusqu'à consistance sirupeuse et on opère comme il vient d'être dit.

La précipitation sous forme de sel basique fut utilisée à nouveau beaucoup plus tard par M. G. LUFF. Il préconisait en 1924 un dosage par hydrolyse (7), dosage qui permettait même la séparation avec d'autres métaux. La précipitation peut se faire :

1° *à l'état de nitrate basique :* la neutralisation de la solution de bismuth ne peut se faire par l'ammoniaque, car il ne doit pas y avoir de nitrate d'ammonium en solution ; en présence de 20 grammes de ce sel pour 300 cm^3 de solution, les quantités de bismuth inférieures à 0 gr. 005 ne sont pas séparées. On neutralise par le bicarbonate de sodium solide jusqu'à virage au jaune du méthyl orange. On rend ensuite légèrement acide avec une goutte d'acide nitrique normal et on ajoute 20 cm^3 de cette solution normale d'acide nitrique. On jauge à 100 cm^3 et le liquide limpide est versé dans une fiole qui porte un bouchon avec un tube en verre de 1 mètre et de 1 centimètre de diamètre. On fait bouillir une heure et on verse par ce tube avec une burette 200 cm^3 d'eau contenant 19 cm^3 5 de soude normale. On refroidit. On filtre sur creuset de Gooch qu'on place dans un creuset de fer et on calcine. On pèse à l'état de Bi^2O^3 ;

2° *à l'état de chlorure basique :* après la neutralisation de départ, on dissout par l'acide chlorhydrique le précipité formé et, à la solution bouillante, on ajoute 200 cm^3 d'eau bouillante. L'oxychlorure précipite. On sèche à 100° et on pèse à l'état de BiOCl. Facteur = 0,8017 ;

3° *à l'état de sulfate basique :* la liqueur de départ, neutralisée, est additionnée d'une solution froide à un pour mille d'acide sulfurique et complétée à 100 cm^3. On ajoute, goutte à goutte, à l'ébullition, 200 cm^3 d'eau. Le sulfate basique $Bi^2O(OH)^2SO^4$, stable à 100°, précipite. Facteur = 0,7402.

Selon un autre auteur, la solution nitrique est additionnée d'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à trouble naissant et l'on fait disparaître le trouble par addition de quelques gouttes d'acide nitrique. A la solution froide, limpide et aussi neutre que possible au tournesol, on ajoute une solution saturée de nitrite d'ammonium et de nitrite de sodium. On dilue à 200 cm^3 et on chauffe prudemment jusqu'à ébullition en couvrant d'un verre de montre. Lorsque le dégagement d'azote a cessé, on retire du feu et on jette le liquide chaud sur un filtre. La filtration se fait rapidement et on lave plusieurs fois à l'eau chaude. Le précipité, constitué par de l'hydroxyde de bismuth et éventuellement du nitrate basique, est redissous sur le filtre par de l'acide nitrique chaud. Le filtrat est recueilli dans un creuset assez grand, évaporé à siccité au B.-M., calciné et pesé à l'état de Bi^2O^3 Le résultat, selon l'auteur (8), est un peu fort, parce que le précipité contient de la silice et de la soude provenant du nitrite.

Pour corriger cette surcharge le Bi^2O^3 est introduit dans un creuset de platine, traité par quelques gouttes d'acide nitrique et un peu d'acide fluorhydrique, puis calciné. La perte, rapportée au poids total, est due à la silice. On peut séparer la soude par épuisement à l'eau.

Les modalités d'application de ces méthodes par hydrolyse sont strictes et de leur exécution rigoureuse dépend la valeur des résultats. Ce sont des dosages particulièrement délicats.

On a essayé de doser le bismuth à l'état de chromate en opérant avec un excès de solution de chromate (9), mais la teneur en bismuth du précipité n'est pas rigoureusement déterminée et sa constitution varie selon les conditions du dosage.

D'autres essais ont été faits pour doser sous forme d'arséniate (10). L'acide arsénique, soit à l'état libre, soit à l'état d'arséniate de soude, versé dans une solution plus ou moins acide d'azotate de bismuth, donne un précipité qui, selon l'auteur, est constant dans sa composition : Bi^2O^3. As^2O^5. 1/2 H^2O, après dessiccation entre 100° et 120°. Cet arséniate est insoluble dans l'acide nitrique.

On peut également traiter les solutions de bismuth par les bromothallates alcalins (11). On a un précipité de bromothallate de bismuth et tout le bismuth se trouverait dans le précipité. Il est à noter que l'auteur n'affirme pas que c'est là une bonne méthode de dosage. Il la propose au chercheur.

L'addition d'oxalate de potassium et d'acide acétique à une solution de bismuth en précipite l'oxalate double : $(C^2O^4)^2$ BiK (12). Lorsqu'on emploie l'oxalate ammonique, il reste un peu de bismuth en solution, car on constate que celle-ci est brunie par l'hydrogène sulfuré. Pour doser le bismuth par ce procédé, on évapore l'excès d'acide ; on dissout le résidu dans l'acide acétique et on ajoute de l'oxalate de potassium. On calcine le précipité obtenu et on réoxyde par l'azotate d'ammonium le bismuth réduit. Mais les résultats obtenus sont trop faibles.

La précipitation à l'état de phosphate a été étudiée Ce procédé perd son exactitude, si, selon STAEHLER et SCHARFENBERG (13), le milieu est chlorhydrique. Selon ces auteurs, si on ajoute à la solution nitrique un excès de phosphate alcalin, le milieu devient phosphorique et la précipitation est complète. On a PO^4Bi, pesé.

Selon MOSER (14) la solution faiblement nitrique de bismuth est chauffée à l'ébullition et lentement précipitée, avec agitation constante, par une solution de phosphate d'ammonium N/5. Le précipité blanc obtenu est lavé et pesé.

Cette transformation en phosphate a été reprise plus tard par SCHŒLLER et WATERHOUSE (15) : la solution froide de bismuth, ne contenant pas de chlorure, mais une proportion

non définie d'acide nitrique dans un volume de liquide ne dépassant pas 100 cm^3, est traitée avec précaution par l'ammoniaque concentrée jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité permanent. Ce précipité est redissous par addition de 2 cm^3 d'acide nitrique concentré. Le liquide limpide est porté à l'ébullition. On verse alors, au moyen d'une burette et à la vitesse de 30 gouttes par minute, une solution de phosphate diammonique à 10 %. Lorsqu'une grande quantité de bismuth est précipitée, on peut ajouter plus rapidement le reste du réactif dont les proportions à employer sont les suivantes :

20 cm^3 pour 0 gr. 05 de bismuth — 30 cm^3 pour 0 gr. 10 — 40 cm^3 pour 0 gr. 20 — 50 cm^3 pour 0 gr. 30 de bismuth — 60 cm^3 pour 0 gr. 40 à 0 gr. 50.

La solution est portée au volume de 300 à 400 cc avec de l'eau distillée bouillante et on la maintient au B.-M. pendant environ un quart d'heure. On décante le liquide limpide, puis on recueille le précipité sur un filtre ou dans un creuset de Gooch. On lave deux fois avec une solution chaude de nitrate d'ammonium à 3 % contenant quelques gouttes d'acide nitrique par litre. On sèche le précipité, puis on le calcine légèrement. Le poids obtenu × 0,6865 donne la proportion de bismuth.

Selon LUFF (16) la réaction :

$$(NO^3)^3\,Bi + PO^4H^2NH^4 \longrightarrow PO^4Bi + 2\,NO^3H + NO^3NH^4$$

est réversible. L'équilibre dépend de la concentration du monophosphate précipitant et de NO^3H. Il faut un excès de l'ion PO^4 pour influencer le produit de solubilité du PO^4Bi dans le sens de la précipitation complète. Il faut observer un mode opératoire constant pour avoir un précipité de forme constante. La solution nitrique est neutralisée par l'ammoniaque concentrée en présence de méthylorange. Le précipité est dissous dans 4 cc d'acide nitrique (d = 1,4) incolore, versés avec une burette. On amène la solution avec de l'eau à un volume de 80 cc dans une fiole conique. On ferme avec un bouchon garni d'un tube de 1 m. et de 7 mm de diamètre intérieur ; on chauffe sur une toile métallique. Pendant la précipitation et la digestion, on maintient une légère ébullition. On dissout 1 gr de biphosphate d'ammonium dans 40 cc d'acide dilué (5 cc d'acide nitrique de densité = 1,4 dans 100 cc) et l'on fait couler avec une burette par le tube réfrigérant une goutte par seconde dans la solution bouillante de bismuth. Le précipité, rassemblé, est laissé en digestion pendant six à dix heures, filtré, lavé à l'eau, calciné avec le filtre jusqu'à ce qu'il soit tout à fait blanc puis

pesé. Le volume de la prise d'essai n'a pas d'importance si l'on respecte la concentration d'acide. Le volume du réactif doit rester le même : 40 cc mais il doit contenir plus ou moins de phosphate d'ammonium. La concentration doit rester de 1 gr. pour 120 cc de mélange. Il ne faut pas dépasser cette dose. La méthode est applicable en présence de plomb et de cadmium qui restent dans le filtrat.

Des remarques au sujet de ce dosage ont été faites par BRASALE et PARLE (17) qui constatent que la précipitation en PO^4Bi se fait bien, mais à condition d'éviter la présence de sulfates, chlorures et plomb. On évite la précipitation de sel basique avec de l'acide nitrique 0,8 M., en opérant à chaud et en laissant reposer une à huit heures ; calciner à 80°. Il ne faut pas opérer avec un excès de réactif.

Ces techniques sont également longues et délicates.

D'autres procédés de dosage utilisent la réduction du sel de bismuth. Le bismuth formé était pesé. Comme réducteur, l'acide hypophosphoreux fut d'abord employé (18). On ajoute à la solution bismuthique de réaction peu acide un excès de solution d'acide phosphoreux. On recueille et on pèse le bismuth après dessiccation.

Ce fut ensuite l'emploi du formol (19). La liqueur saline, faiblement acide, est chauffée doucement au B-M en présence de formaldehyde et d'un grand excès de soude à 10 %. On agite constamment le liquide jusqu'à ce qu'il s'éclaircisse et on chauffe un peu après une nouvelle addition de formol et de soude. Le bismuth est recueilli, lavé, séché et pesé. Sur l'emploi du formol, KURTENACKER et WERNER indiquent que les résultats obtenus sont trop forts (20).

Lors de notre étude sur la réduction, nous verrons que l'emploi de ce réducteur ne nous a pas donné de résultats constants.

La réduction par la glucose permettrait de doser le bismuth en présence de cuivre (21).

On ajoute à la liqueur saline de la soude jusqu'à précipitation et on additionne de glycérine. Les deux hydrates se dissolvent dans le liquide alcalin. Si on ajoute une solution de glucose et qu'on abandonne huit à dix heures, l'oxyde de cuivre est seul réduit. Le Cu^2O est recueilli sur filtre. Pour doser le bismuth resté en dissolution dans le milieu alcalin, on porte à l'ébullition dans une capsule de porcelaine vernissée. Le bismuth précipite à l'état métallique ; on lave, on séche et on pèse ; mais la précipitation ne semble pas totale. Elle ne contient une forte proportion de bismuth que si on emploie un excès de glucose et de soude (22) : 88 à 99 % du bismuth précipite en employant quatre fois le poids de glucose et un volume de soude au tiers correspondant.

D'autres méthodes de précipitation du bismuth ont été indiquées. La solution azotique de bismuth est additionnée d'eau et on verse dans un mélange de 50 cc d'eau oxygénée à 3 % et de 15 cc d'ammoniaque. Un précipité jaunâtre, grenu, d'acide bismuthique se rassemble ; on filtre, on lave à l'eau ammoniacale et on sèche (23). On calcine et on pèse à l'état de Bi^2O^3. Le précipité se forme à froid ou à chaud. Selon H. ROSE et J. JANNASCH (24), le précipité qui se forme est du peroxyde de bismuth hydraté. Ce dosage oxydimétrique en présence d'alcali conduit, d'après RUPP (25), à une erreur de 15 à 40 %.

L'ozone a été essayé pour précipiter le bismuth (26). La solution à doser est introduite goutte à goutte toutes les douze ou quinze secondes dans 100 cc de solution ammoniacale saturée d'ozone et où l'on fait barboter l'oxygène ozonisé. On a un hydrate de peroxyde de bismuth.

Le bismuth peut être aussi pesé après déplacement de la solution aqueuse du sel par l'hydrogène à haute température et sous forte pression (27). Mais le précipité est souvent accompagné d'oxydes et de sels basiques.

A l'exception des dosages par hydrolyse et par précipitation en phosphate dont l'étude a été reprise à une époque récente, dosages sur lesquels nous avons donné quelques détails, les dosages précédents sont assez anciens et certains ont été souvent signalés. Mais il est des méthodes gravimétriques plus modernes, moins connues et qui doivent être mentionnées ici. Elles sont basées sur la formation de complexes insolubles.

C'est ainsi que le pyrogallol se combine avec le bismuth en donnant un précipité cristallin de formule $C^6H^3BiO^3$ (28). La séparation du bismuth est quantitative si l'acidité libre n'est pas supérieure à celle d'une solution décinormale. Les meilleures conditions de préparation sont les suivantes : la solution acide de bismuth est additionnée d'ammoniaque diluée jusqu'à faible trouble persistant de sel basique, que l'on supprime par une goutte d'acide nitrique dilué. On ajoute une solution concentrée de pyrogallol. Après l'ébullition, il se sépare un précipité lourd, jaune cristallin. On peut ajouter le pyrogallol à la solution acide, neutraliser avec précaution par un alcali. Dans ce cas, la précipitation est souvent amorphe ou grossière. On filtre sur creuset de Gooch ou sur filtre de porcelaine. On lave rapidement avec de l'acide nitrique dilué et de l'eau. On sèche à 100° jusqu'à poids constant. Le précipité contient 62,84 % de Bi. Facteur = 0,62834.

Le dosage est possible même en présence de plomb.

L'oxyquinoleine donne, avec l'ion bismuth, en solution acétonique ou ammoniacale, additionnée d'acide tartrique ou d'acétate de soude, un complexe cristallin de formule :

$(C^9H^6ON)^3Bi,\ H^2O$

stable à 100°, mais perdant à 130° son eau de cristallisation (29).

Le dosage est fait par gravimétrie, mais il y a possibilité de le faire volumétriquement, par titrage bromométrique de l'oxyquinoleine entrée en combinaison dans le complexe.

En ajoutant, à une solution nitrique froide d'un sel de bismuth, un excès d'iodure de potassium, il se forme BiI^4K, puis en ajoutant une solution concentrée de [Co en 2 $(SCN)^2$] SCN trans où, en = éthylène diamine, il se produit un précipité jaune orangé cristallin de $(Bi\ I^4)$ Co en 2 $(SCN)^2$, insoluble dans un excès de réactif. La sensibilité serait, selon les auteurs, de 1/150.000. Le précipité lavé est séché. Facteur = 0,2065 (30).

On peut également, à une solution nitrique d'un sel de bismuth, ajouter une solution de chromisulfocyanure de potassium $[Cr\ (SCN)^6]\ K^3$ dont l'auteur donne la préparation (31). On précipite des cristaux rouge brique qui répondent à l'état sec à la formule $[Cr\ (SCN)^6]Bi$. On doit précipiter par un excès de réactif tel que le précipité rouge apparaisse immédiatement. L'auteur recommande une solution 0,3 à 1 N d'acide et une solution de réactif à 10 % ; dosage par pesée en séchant le précipité à 120-130° ou volumétrique du chrome (oxydé en chromate) ou du sulfocyanure et on en déduit la quantité de Bi.

Un dosage à l'état de cupferron a été indiqué (32). Le cupferron, sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine, forme avec le bismuth un complexe peu soluble dans l'eau et dans les acides minéraux moyennement concentrés. D'où la précipitation en milieu chlorhydrique ou nitrique et calcination qui donne Bi^2O^3 pesé.

L'acide sélénieux, en solution à environ 5 %, ajouté à une solution acide du sel de bismuth (milieu acide N/4 ou N/3) lentement et à chaud, donne un précipité. On chauffe jusqu'à cristallisation. On filtre, on lave à l'eau froide. Le précipité $(SeO^3)^3Bi^2$ peut être pesé directement ou calciné en Bi^2O^3. On peut également titrer volumétriquement l'acide sélénieux après avoir dissous le précipité dans un mélange de 20 cc d'HCl et de 1 gr. 2 d'acide tartrique (33).

A noter aussi le dosage par l'antipyrine méthylène amine (34), base obtenue en faisant réagir l'urotropine avec l'antipyrine. Elle permet l'obtention d'un abondant précipité. La solution acétique du sel de bismuth est additionnée d'iodure de potassium et chauffée vingt minutes au bain-marie bouillant avec une solution alcoolique saturée d'antipyrine méthylène amine qui donne un précipité de formule $[C^{11}H^{11}N^2OCH^3)^3N]^2$, 3 Bi I^4. Il est recueilli, lavé à l'alcool et desséché à 110°. Il contient 1/185 de bismuth.

On peut encore obtenir un précipité quantitatif au moyen de

l'acide phénylthiohydantoïque, dans une solution légèrement acidulée par l'acide acétique (35).

Enfin l'acide gallique peut précipiter le bismuth dans une solution contenant au plus 3 0/00 d'acide nitrique. Réactif : acide gallique en solution à 2 % (36). Le précipité peut être redissous dans l'acide nitrique et le bismuth est précipité sous forme de carbonate puis calciné en Bi^2O^3 pesé.

En 1939, M. Maurice BOHET faisait une critique sur les dosages de bismuth, dans les cas des analyses complexes et dans les médicaments (37). Il concluait qu'il fallait éviter de calciner les composés bismuthiques contenant Cr, Br, I, car la calcination peut faire perdre 50 % du métal. Pas davantage de calcination des mélanges de composés bismuthiques avec des sels halogénés. En outre, le traitement par l'hydrate sodique ou potassique ne convient pas là où il y a de l'acide gallique, car le bismuth, dans ce cas, ne précipite pas quantitativement à l'état d'hydroxyde. Il faut de plus que la matière grasse, s'il y en a, soit saponifiée.

Nous citerons, pour terminer, le dosage pondéral du Codex, qui nous a fourni les résultats dont nous nous sommes servis comme référence pour juger ceux obtenus lors de notre travail. Le sel étudié est calciné directement dans un creuset de porcelaine ou de quartz quand il s'agit de carbonate, sous-nitrate et sels organiques non accompagnés de substances fixes ou réductrices. On chauffe le sel au rouge sombre, ce qui le transforme en Bi^2O^3. Il est prudent, dans la calcination des sels organiques, de laisser refroidir après une première calcination et d'ajouter quelques gouttes d'acide nitrique pour réoxyder le bismuth réduit qui aurait pu se former et on calcine à nouveau. Pour les sels contenant des matières fixes et réductrices tels que l'iodobismuthate de quinine, la manipulation est plus longue et plus délicate. Nous la décrirons lors de notre étude sur le sel.

DOSAGES PAR VOLUMÉTRIE

Un premier dosage volumétrique a été indiqué en 1876 par M. PELLET (38). A un volume déterminé de la solution à doser, il ajoutait 50 cc de solution de chromate de potassium titrée. Le précipité de chromate de Bi formé était mis en digestion avec du sulfate de fer ammoniacal et de l'HCl. Il terminait le dosage par manganimétrie.

C'est un dosage utilisant le même principe que proposait MOHR (39), RUPP et SCHAUMANN ont estimé que la méthode précédente donnait de mauvais résultats et l'ont modifiée comme suit (40) : la solution de bismuth, peu acide, est versée dans un volume connu de bichromate de potassium à 5 %. On étend

d'eau, on agite et on filtre après dix minutes. On dose, dans une partie de la solution filtrée, CrO^3 par un mélange iodure de potassium-acide sulfurique. L'iode, mis en liberté, est titré par l'hyposulfite (solution décinormale). Il faut noter que l'emploi de chromate est préférable à celui du bichromate, car le bichromate de Bi est soluble dans les acides ; or, d'après la réaction :

$$2\ (NO^3)^3Bi + Cr^2O^7K^2 + 2\ H^2O \longrightarrow (BiO)\ Cr^2O^7 + 2\ NO^3K + 4\ NO^3H.$$

Une partie se redissout donc dans NO^3H formé, tandis qu'avec le chromate l'acide nitrique est neutralisé.

$$2\ NO^3H + 2\ CrO^4K^2 \longrightarrow 2\ NO^3K + Cr^2O^7K^2 + H^2O$$

La précipitation a donc plus de chances d'être totale.

MUIR a indiqué une autre technique utilisant une liqueur chromique : la solution à peu près neutre du bismuth est précipitée par le chromate ou le bichromate de potassium. Pour fixer le point de saturation, on essaye de temps en temps une goutte de liquide clair avec du nitrate d'argent. La solution de chromate a été titrée préalablement par une solution normale de bismuth (41). Mais la présence de chlorures, sulfates, cuivre, chaux, arsenic, altèrent le résultat. Aussi le même auteur a-t-il par la suite apporté une modification (42) : il précipite la solution acide de bismuth par un excès d'acétate de soude, redissout le précipité dans un léger excès d'acide acétique et titre cette solution avec la liqueur titrée de bichromate.

Le même auteur a étudié ensuite le dosage volumétrique après transformation en phosphate. A la solution nitrique de bismuth, on ajoute un excès d'acétate de soude, puis un volume déterminé d'une solution titrée de phosphate de soude, en ayant soin seulement que cette dernière soit en excès par rapport au bismuth (43).

On filtre le phosphate de bismuth et, dans la liqueur filtrée, on dose l'acide phosphorique au moyen de l'acétate d'urane.

En 1907, EHRENFELD (44) étudia particulièrement cette dernière méthode. Les résultats étaient médiocres et il conclut à une erreur de 20 %.

A la même poque, un autre chercheur étudia toutes les méthodes proposées jusqu'à cette date. Il conclut que toutes étaient inexactes (45). Une seule donnait d'assez bons résultats : La précipitation par le chromate concentré qui réduit au minimum la solubilité du précipité et sa dissolution dans l'eau. On titre

l'acide chromique en excès et on en déduit la quantité de bismuth.

Une variante de ces dosages par transformation en phosphate est la suivante (46) :

Le papier à l'hématéine, touché avec une goutte d'une solution d'un sel de bismuth, se colore en violet. On peut utiliser cette réaction pour faire le dosage du bismuth en précipitant sa solution aussi neutre que possible par une solution titrée de PO^4Na^2H. Après précipitation et repos, on essaye une goutte de la liqueur claire sur le papier réactif. Les résultats fournis sont tous en excès variant de 0,1 à 0,9 %.

En utilisant toujours la transformation en phosphate, on peut ajouter à la solution à titrer une solution de PO^4Na^2H titrée, en excès. L'excès est précipité, après addition de soude, jusqu'à virage de la phtaléïne, au moyen de NO^3Ag titré en liqueur acétique et détermination de l'excès de nitrate d'argent par la méthode CHARPENTIER-WOHLARD (47).

Les mêmes auteurs ont proposé la précipitation du bismuth à l'état de ClOBi par addition d'eau chaude à la liqueur chlorhydrique, dissolution du sel basique dans NO^3H et titrage de l'ion chlore par la technique CHARPENTIER-WOHLARD.

On peut aussi utiliser la transformation en oxalate et déterminer l'excès de ce dernier par MnO^4K (48). La solution ne doit pas renfermer d'HCl libre.

Un autre procédé consiste à transformer le composé bismuthique en Bi^2O^5 au moyen d'un courant de chlore en solution alcaline. On lave par décantation pour enlever la soude et le chlore. On ajoute une solution de As^2O^3 dans la lessive de soude et on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité rouge de bismuthate potassique devienne blanc. On filtre et on dose As^2O^3 restant au MnO^4K (49).

MM. BUISSON et FERREY en 1874 indiquent un dosage basé sur la précipitation complète du bismuth par l'acide iodique, en liqueur acétique (50). L'iodate de bismuth est une poudre blanche anhydre répondant à la formule Bi^2O^5, 3 IO^5, insoluble dans l'eau et les acides. L'acide acétique libre n'en dissout pas de traces. C'est un procédé qui est surtout intéressant, selon les auteurs, pour doser la vraie quantité de sous-nitrate de bismuth existant dans un sous-nitrate, sel qui est souvent souillé d'oxychlorure : 0 gr. 5 de sous-nitrate sont dissous dans quelques gouttes d'acide nitrique et on étend d'eau. On sature de bicarbonate de soude jusqu'à apparition d'un précipité léger permanent. Le précipité est redissous par l'acide acétique en excès, de manière à empêcher dans la suite la précipitation partielle de bismuth par l'eau. On porte à l'ébullition et on filtre pour séparer le fer et l'oxychlorure qui s'y trouvent. Au filtrat,

on ajoute 25 cc d'acide iodique et de l'eau : qsp 250 cc. On agite et on verse la liqueur sur filtre sec. A 110 cc de la liqueur claire, on ajoute de l'acide sulfurique étendu et de l'iodure de potassium pour décomposer l'acide iodique non employé et redissoudre l'iode mis en liberté. Dans cette circonstance, l'acide iodique avec l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique donne du sulfate de potasse et de l'iode.

$$2\ IO^3H + 10\ IK + 5\ SO^4H^2 \rightarrow 5\ SO^4K^2 + 6\ I^2 + 6\ H^2O$$

On ajoute de l'hyposulfite jusqu'à disparition de l'iode.

La différence, en agissant sur l'acide iodique seul et sur l'acide iodique après précipitation préalable par un poids connu de bismuth pur, permet de connaître la quantité de bismuth de sel à essayer. Les réactifs doivent être exempts de chlorures (qui causeraient une perte par formation d'oxychlorure insoluble dans l'acide acétique) et l'iodure de potassium doit être exempt d'iodate.

Nous signalerons aussi un dosage par iodométrie : on précipite le bismuth à l'état d'IOBi ; on traite par la potasse.

$$2\ IOBi + 2\ KOH \rightarrow 2\ IK + Bi^2O^3 + H^2O$$

L'iodure de potassium formé est, après neutralisation de la liqueur, transformé en IO^3K par l'eau de brôme. On réajoute de l'iodure de potassium et on acidifie :

$$IO^{3'} + 5\ I' + 6\ H' \rightarrow 3\ I^2 + 3\ H^2O$$

On titre l'iode libéré par l'hyposulfite (51).

Une technique analogue a été indiquée pour le dosage dans les préparations pharmaceutiques (52). L'addition d'iodure de potassium à la solution azotique des cendres de la préparation à doser sépare le bismuth à l'état de BiI^3. Si la quantité de bismuth est faible, il n'y a pas de précipité, mais une coloration jaune par formation de BiI^4K^3. En chauffant, BiI^3 et BiI^4K^3 sont hydrolysés et le bismuth est séparé sous la forme d'un précipité orange de BiOI qui, traité par KOH, donne Bi^2O^3 et IK. L'iode de l'iodure de potassium est titré par le procédé de WINCKLER, c'est-à-dire déplacement de l'iode par l'eau de brôme en milieu acide en éliminant l'excès de brôme par une solution de phénol et titration par l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon. Permettrait de doser de 0,1 à 6 mmg.

L'iodure de potassium peut être utilisé seul pour doser le

bismuth selon la technique suivante : on verse, dans une quantité connue de solution de IK concentrée, une solution acide de l'élément à doser, en opérant comparativement avec une solution étalon de même acidité. L'acide à employer est l'acide nitrique et non l'acide chlorhydrique qui dissout l'iodure de bismuth (53). La solution de bismuth, ajoutée à un excès de IK donne, en milieu acide, une coloration jaune d'or, puis orange et, quand il y a un excès de bismuth, un précipité de BiI^3 ; on prépare une solution renfermant 1 gr. de sous-nitrate et 40 cc d'acide nitrique pour 100 cc (NO^3H de densité — D = 1,33) et d'autre part une solution étalon obtenue en dissolvant 0,70 de bismuth pur dans 40 cc d'acide nitrique pour 100 cc.

On fait une solution au dixième de IK et on verse le même volume dans deux vases à précipiter. Dans un des vases, on verse goutte à goutte la solution étalon de bismuth. Le précipité noir qui se forme se dissout dans l'excès de IK pour donner une coloration jaune. On s'arrête quand se produit un trouble persistant. On a versé V cc ; pour la solution à essayer : V'.

Teneur en Bi du sous-nitrate : $\frac{V}{V'} \times 70$. Pour l'essai effectué par les auteurs le résultat obtenu a été en Bi^2O^3 de 79,56 %. La calcination donnait : 79,98 %.

Ce procédé est donc possible quand on part d'un sel dont on connaît le pourcentage en Bi, pourcentage demandé par le Codex, mais il est impossible pour doser une solution de concentration inconnue, puisque l'étalon est choisi de telle façon qu'il contienne approximativement la même quantité que l'essai.

Un titrage alcalimétrique a été indiqué par MALAPRADE (54). On amène à neutralité au rouge de méthyle la solution nitrique du sel de bismuth, en présence d'un gros excès d'hyposulfite.

Il se forme le complexe $[Bi(S^2O^3)^3]K^3$. On décompose le complexe à froid, en présence de phénolphtaléine, par une solution titrée de potasse jusqu'à virage. Les virages sont nets à une goutte près avec de la potasse 0,2 M. Coefficient expérimental, moyenne de 8 expériences : 2,495 avec 2,513 et 2,486 comme écarts maxima.

Il a déjà été rencontré, en gravimétrie, de nombreux dosages à l'état de complexes. Il a été signalé, pour certains, la possibilité de dosages volumétriques : pour les dosages par l'orthooxyquinoléïne, par l'acide sélénieux, par le chromisulfocyanure de potassium. Pour ce dernier, une application pour le dosage dans les médicaments a été donnée par GONZALES et CARRERO (55). La solution bismuthique, contenant de 5 à 20 mmg de bismuth, en solution nitrique, sulfurique ou tartri-

que de préférence, est mise dans un matras à bouchon émeri avec 4 ou 5 perles de verre. On imprime au liquide un mouvement circulaire en versant en même temps 2 à 3 cc d'une solution saturée de $[(SCN)^6Cr]K^3$. Il apparaît un précipité de $[(SCN)^6Cr]Bi$. On ajoute 5 à 6 gouttes de toluol. On bouche et on agite jusqu'à ce que la couche inférieure de liquide soit transparente. On filtre ; on lave matras et précipité. On fait passer sur le filtre 10 à 15 cc de liqueur hydrolysante (liqueur de Fehling B : 50 cc ; BrK : 25 gr. ; H^2Oq. s. p. 250 cc) afin de dissoudre le précipité. On lave parfaitement le filtre. Sur le liquide obtenu, on verse 10 à 15 cc de HCl et du BrO^3K (0,1 N) jusqu'à persistance de brôme libre. On bouche et au bout d'une minute, on ajoute 1 gr. d'iodure de potassium et on titre l'iode libéré par l'hyposulfite de soude 0,1 N. La différence entre le nombre de centimètres cubes de solution de bromate et l'hyposulfite × 0,58 donne la quantité de bismuth en milligrammes. Pour certains médicaments, il faut détruire la matière organique par SO^4H^2 concentré.

Quant au dosage par l'orthooxyquinoléïne, il suffit, après la précipitation dans les conditions qui ont été indiquées précédemment en gravimétrie, de recueillir le précipité, de le décomposer par l'acide sulfurique ou chlorhydrique et de faire un dosage bromométrique (à l'aide d'une liqueur de bromate de potassium et de bromure) (56).

A signaler encore la précipitation à l'état de complexe molybdique, en traitant la solution à doser par le molybdate d'ammonium. Le précipité est dissous dans une liqueur d'acide sulfurique 10 N et réduite par le zinc. On réoxyde par une solution de permanganate de potassium titrée. Mais les résultats obtenus sont faibles (57).

Toute une série de méthodes utilisent la réduction du sel de bismuth, puis le titrage volumétrique du sel isolé. Le principe en a été indiqué par KUBINA et PLICHTA. Une solution faiblement acide du sel de bismuth (0 gr. 10) est additionnée de poudre d'aluminium et après un quart d'heure de 140 cc de soude à 10 %. On chauffe jusqu'à dissolution de l'aluminium. On ajoute 15 cc de solution d'un sel ferrique et 15 à 20 cc d'acide sulfurique à 20 %. La solution est chauffée jusqu'à dissolution du bismuth. On additionne de sulfate de manganèse SO^4Mn et d'acide phosphorique PO^4H^3. On titre par le permanganate de potassium N/10. On fait un dosage témoin sans bismuth (58).

De nombreux réducteurs ont été essayés : l'hydrate d'hydrazine donnerait un procédé commode et rapide (59). Selon les auteurs, le bismuth précipité est dosé comme précédemment par voie manganimétrique selon l'équation :

$$Bi + 3\ Fe''' \longrightarrow Bi''' + 3\ Fe''.$$

Ils ont étudié la réduction de $BiCl^3$ et de BiOCl. L'opération se fait à l'ébullition dans un petit vase à précipitations chaudes d'yéna en ajoutant 5 cc d'hydrate d'hydrazine. Le bismuth est filtré sur creuset de gooch et lavé à l'eau chargée de gaz carbonique. Le creuset est placé dans une solution de chlorure ferrique dans l'acide chlorhydrique, solution où on fait barboter du gaz carbonique. Le sel ferreux, formé par réduction, est titré par une solution décinormale de permanganate de potassium. La réduction est quantitative. Ils obtiennent en moyenne des résultats de 100. 17 % avec des écarts de plus ou moins 0,086.

KURTENACKER et WERNER, qui ont appliqué la réaction : $Bi + 3\ Fe''' \longrightarrow Bi''' + 3\ Fe''$ à des précipités de bismuth obtenus par des réducteurs classiques, ont obtenu des résultats très variables, ce qui leur a fait conclure que le bismuth était plus ou moins oxydé (60). Ils ont essayé en outre la réduction par l'acide phosphoreux PO^2H^3 et par le stannite de soude en présence d'acide tartrique. Mais les résultats obtenus sont trop faibles. En ce qui concerne la dissolution dans une liqueur ferrique, ils ont indiqué que le chlorure convenait mieux que le sulfate.

Pour réduire le sous-nitrate de bismuth, l'acide lactique à 100° et plus précipiterait bien le bismuth (61).

Le zinc métallique en milieu sulfurique a fait l'objet d'une étude de REISSAUS en 1927. Ce réducteur lui a donné un précipité quantitatif de bismuth, bismuth dissous ensuite dans le sulfate ferrique et dosé par manganimétrie. Le même auteur a essayé la réduction par le cuivre en milieu chlorhydrique. Le bismuth serait entièrement précipité à l'état cristallin (62).

Le bismuth pourrait encore être déplacé de sa solution par la limaille de magnésium (63).

Une modification au dosage de KUBINA et PLICHTA a été apportée par MAHLER (64) : 10 cg de sel de bismuth sont dissous dans quelques centimètres cubes d'eau. On ajoute 40 cc d'une liqueur de potasse 3 N et 0,2 d'aluminium. On abandonne vingt minutes à la température du laboratoire en agitant de temps en temps. Puis on porte à l'ébullition quatre minutes. Le précipité est recueilli sur un filtre Yéna et lavé à l'eau chaude. On dissout sur le filtre par 20 cc d'une solution de sulfate ferrique et, dans le filtrat, on dose le fer réduit par manganimétrie.

Nous résumerons, pour terminer, les travaux de MM. BOUTROS et ZACHARIE, qui ont continué l'étude de la réduction

des sels de bismuth et le dosage volumétrique du bismuth précipité.

M. BOUTROS a utilisé plusieurs réducteurs (65). Tout d'abord le formol en milieu alcalin, dans les conditions suivantes : 20 cg de sel de bismuth, le sous-nitrate par exemple, sont pesés dans une fiole conique et mis en contact avec 5 cc d'alcali à 10 %, 5 cc de formol et 20 cc d'eau. On chauffe assez longtemps au bain-marie. Un précipité de bismuth apparaît. M. BOUTROS indique de ne pas trop brusquer la réaction, le bismuth risquant de donner une solution colloïdale. Le bismuth est dissous dans une solution de sulfate ferrique, après avoir été lavé. On dose ensuite le fer réduit. Le résultat obtenu est de 70,05 % alors que la calcination donne 71,6 %. La réduction n'est donc pas complète, l'erreur est de 2 % par défaut.

En transformant le sel en émétique soluble avant d'opérer la réduction, l'erreur est de 1,5 %.

Il étudia ensuite la réduction par le zinc en milieu alcalin. 20 cg de sel de bismuth sont chauffés avec 2 gr. de poudre de zinc et 10 cc de soude à 10 % au bain-marie pendant deux heures et l'excès de zinc est éliminé après filtration par de l'acide chlorhydrique dilué et tiède. L'erreur est toujours de 2 %. Cette même réduction, après transformation en tartrate, donne des résultats avec une erreur de 1,5 %.

L'emploi de l'aluminium en poudre lui a donné les meilleurs résultats dans les conditions suivantes : 20 cg de sel sont mis en contact avec 0 gr. 10 de poudre d'aluminium et 10 cc de soude à 10 %. On agite, d'abord à froid, puis à la température du bain-marie bouillant. L'erreur est de 2 % par rapport à la méthode pondérale du Codex.

Avec la poudre de zinc, en milieu acide, les résultats sont meilleurs : 0 gr. 20 de sous-nitrate sont dissous dans 30 cc d'acide chlorhydrique 1/3 ; on ajoute 2 gr. de poudre de zinc. L'erreur n'est plus que de 1 %.

Dans l'emploi de l'hypophosphite de sodium à 10 % dans une solution débarrassée d'acide nitrique et acidulée par ClH 1/3, les résultats sont également meilleurs.

M. BOUTROS répéta ses essais sur le carbonate et le sous-gallate. Pour le carbonate, les erreurs sont de 0,9 % pour le formol en milieu alcalin, 1,3 % pour le zinc en milieu alcalin, 0,9 % pour le zinc en milieu acide et 0,5 % pour l'hypophosphite. Quant au sous-gallate, M. BOUTROS n'utilisa que le zinc et l'hypophosphite en milieu acide. L'erreur est inférieure à 1 %.

Résultats obtenus par M. ZACHARIE (66).

Les différentes opérations par M. ZACHARIE étaient les suivantes :

1° Réduction complète du sel étudié au moyen de deux réducteurs : zinc et hypophosphite en milieu acide ;
2° Isolement du bismuth précipité par filtration et lavage à l'eau distillée bouillie ;
3° Dissolution du bismuth ainsi isolé dans un excès de solution sulfo-chromique ou nitro-chromique ;
4° Titrage de l'excès de liqueur chromique, soit directement avec une solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal, soit par retour après addition d'une solution de sulfate ferreux et dosage par manganimétrie. Trois sels ont été étudiés : sous-nitrate, carbonate, sous-gallate.

La réduction par l'hypophosphite était réalisée dans les conditions suivantes : 10 cg de sel de bismuth étaient dissous dans 25 à 30 cc d'acide chlorhydrique 2/3 N, puis il ajoutait 25 cc d'une solution d'hypophosphite de soude à 20 %. Le tout était porté au bain-marie bouillant : cinq heures. Le bismuth était isolé, lavé et traité par une solution sulfo-chromique ainsi composée : 100 cc de solution décinormale de bichromate de potassium plus 20 cc d'acide sulfurique. La dissolution du bismuth s'effectuait selon la réaction suivante :

$$\begin{gathered} 4\,SO^4H^2 + 2\,Cr^2O^7K^2 \longrightarrow (SO^4)^3Cr^2 + 2\,SO^4K^2 + \\ 2\,CrO^3 + 4\,H^2O + 3\,O. \\ 2\,CrO^3 \longrightarrow Cr^2O^3 + 3\,O. \\ 2\,Bi + 3\,O \longrightarrow Bi^2O^3. \end{gathered}$$

2 Bi correspondaient donc à 2 Cr.

L'excès de solution chromique était réduit par une liqueur décinormale de sulfate ferreux en présence d'un indicateur interne : la diphénylbenzidine, qui colore le milieu en violet. Le virage avait lieu quand cette coloration violette due à la transformation de la diphénylbenzidine en sulfo-quinone faisait place à une coloration bleue, puis au vert grisâtre. Il fallait N cc de SO^4Fe N/10. Le mécanisme schématique est le suivant :

$$2\,CrO^3 + 6\,FeO \longrightarrow Cr^2O^3 + 3\,Fe^2O^3.$$

Donc 1 Fe correspond à 1/3 de Cr.
Comme 1 Cr correspond à 1 Bi.
Donc 1 Fe correspond à 1/3 Bi.

Par conséquent 1000 cc de SO^4Fe N/10 correspondent à

$$\frac{Bi,\ soit\ :\ 209}{30} = 6,97.$$

Un dosage témoin, en l'absence de Bi, fait dans les mêmes conditions, donne n cc.

$$Résultat : \frac{(N-n) \times 0,00697 \times 100}{0,10} = gr.\ de\ Bi\ \%.$$

Le dosage pouvait encore s'effectuer par chromo-manganimétrie : après dissolution du bismuth dans la liqueur sulfo-chromique, il ajoutait 30 cc de la solution de sel ferreux. La proportion de sel ferreux non réduit était dosée par manganimétrie. Le virage se traduit par la transformation en une teinte bleue violette. Soit N cc de permanganate versés. Pour le témoin, en l'absence de Bi, n cc. La réaction est la suivante :

$$10\ SO^4Fe + 2\ MnO^4K + 8\ SO^4H^2 \longrightarrow 5\ (SO^4)^3Fe^2 + 2\ SO^4Mn + SO^4K^2 + 8\ H^2O$$

ou :

$$10\ FeO + 5\ O \longrightarrow 5\ Fe^2O^3$$
$$2\ FeO + O \longrightarrow Fe^2O^3.$$

1000 cc de solution de MnO^4K N/10 correspondent à

$$\frac{Fe,\ soit\ à\ Bi,\ soit\ à\ 209}{10 \qquad 30 \qquad 30} = 6,97.$$

Le résultat est donc : $\frac{(N-n) \times 0,00697 \times 100}{0,1}$ = gr. de Bi %.

Les résultats obtenus par chromométrie directe ont été les suivants :

Sous-nitrate ...	71,30 %	alors que la calcination donne			71,35 %
Carbonate	80,92 %	—	—	—	80,90 %
Sous-gallate ...	47,40 %	—	—	—	47,38 %

Par chromomanganimétrie :

Sous-nitrate	71,44 %
Carbonate	80,92 %
Sous-gallate	47,46 %

Les mêmes expériences ont été répétées en utilisant comme réducteur le zinc en milieu acide dans les conditions suivantes : 10 cg de sel de Bi sont dissous dans 25 cc d'HCl 2/3 N et on ajoute 0 gr. 95 de poudre de zinc. La réduction est achevée en vingt-cinq minutes.

Les résultats obtenus sont identiques.

M. ZACHARIE étudia ensuite l'utilisation du mélange nitro-chromique et il remarqua que, si l'acide nitrique est en trop grande quantité, il réagit sur le bismuth avec formation d'oxyde azotique, ce qui se traduit par la formation de vapeurs nitreuses et une réduction partielle de la liqueur chromique. Il adopta la concentration suivante : 150 cc de bichromate de potassium N/10 et 100 cc de NO^3H pur. Il renonça à la chromomanganimétrie, la présence de l'acide nitrique entraînant des perturbations dans le dosage. Il tenta la chromométrie directe en présence de diphénylbenzidine et obtint des résultats identiques aux premiers.

Dosages physiques.

1° *par électrolyse :*

Quand on fait l'électrolyse d'une solution d'un sel de bismuth, les cathions Bi vont à la cathode et, en pesant celle-ci avant et après l'expérience, on a par différence le poids du métal déposé. Mais l'opération est délicate. Il faut que la décomposition de l'électrolyte soit complète. Le choix du solvant du sel de bismuth présente une grande importance.

CLASSEN et REISS en 1882 électrolysent une solution d'oxalate double de potassium et de bismuth (67). Mais le dépôt à la cathode est peu adhérent et rend ainsi le dosage difficile quoique précis, disent les auteurs. C'est dans cette mauvaise adhérence que réside la grosse difficulté.

En 1892, KORTMANN propose de doser le bismuth par électrolyse à l'état d'amalgame (68), ce qui rend l'adhérence meilleure :

a) le sel de bismuth en solution chlorhydrique est additionné de Cl^2Hg et traité par IK jusqu'à redissolution du précipité d'iodure. On ajoute autant d'eau que l'on peut et on électrolyse la liqueur. Il se fait sur l'anode un dépôt spongieux d'iode et le bismuth se dépose sur la cathode ;

b) la solution de sel de bismuth et de Cl^2Hg est diluée non avec de l'eau, mais avec de l'alcool à 95 (50 cc environ). Alors que l'alcool est transformé en aldéhyde, l'amalgame de bismuth se dépose sous forme d'un enduit métallique ;

c) à la solution azotique du sel de bismuth, on peut ajouter de l'acide tartrique, puis un excès d'ammoniaque et on électrolyse. L'acide tartrique empêche la formation d'acide bismuthique au pôle positif. Il convient que l'amalgame renferme au moins 4 Hg pour 1 Bi.

Un autre auteur, en 1902, obtient un dépôt adhérent de bismuth, qui permet même des lavages, de la façon suivante (69) : il faut opérer en présence d'une faible acidité, en absence de chlore, chrome, iode, avec une faible intensité de courant et des électrodes dépolies. L'expérience est faite avec 0 gr. 5 de sulfate ou nitrate de bismuth, dissous dans 5 à 6 cc d'acide nitrique étendu de 100 cc d'eau. On ajoute 3 à 4 gr. d'urée. La température du bac doit être de 60°. Durée de l'électrolyse : six à huit heures. Le précipité sur la cathode est lavé à l'alcool, séché, pesé.

On peut utiliser également une auge en verre où se meuvent des lames de plomb. L'eau est rendue conductrice par l'acide sulfurique. La résistance est réglée en distançant les lames de plomb. L'anode est une électrode cylindrique de 70 centimètres carrés de surface, maintenue en mouvement par une turbine à eau. Pour 0 gr. 1 de Bi^2O^3, utiliser : 1 cc de NO^3H avec un courant de 0,05 ampère et tension de 2 volts. Durée : trois à quatre heures. Température : 50°. Pour l'analyse du sous-nitrate, le dissoudre dans 2 à 4 cc de : 2 parties d'eau pour 1 partie de glycérine (70).

BRUNCK conseille (71) de dissoudre le sel dans l'acide nitrique à telle concentration qu'il n'y ait pas de précipité par dilution à 100 cc. On chauffe à l'ébullition, puis on électrolyse sous tension maxima de 2 volts en laissant refroidir. Durée : deux à trois heures. Le métal étant très soluble dans l'acide nitrique, plonger la cathode dans un second vase rempli d'eau et rétablir le courant pour faire déposer à nouveau ce qui s'est dissous dans l'acide adhérant à la cathode.

D'autres auteurs préconisent une électro-analyse avec une cathode amalgamée (72). L'amalgamation des cathodes de MESSING en Pt iridié se fait ainsi : décapage avec acide sulfurique chaud au dixième, lavage et immersion dans 200 cc d'une solution de Cl^2Hg et de $(NO^3)^2Hg^2$ contenant 2 à 3 cc de NO^3H. L'électrolyse dure une heure à une heure et demie avec un courant de 0,2 à 0,3 ampère. On lave et on traite par ClH concentré et chaud de façon que la surface mate devienne brillante. On lave à l'eau, alcool, éther. On dessèche et on pèse. La cathode, après électrolyse, peut être utilisée sans l'amalgamer à nouveau en dissolvant par HCl le précipité formé et pesé. Electrolyte : $(NO^3)^3Bi^2$ + O cc 5 de NO^3H. Température : 65°.

D'après une autre méthode, la solution de bismuth (contenant 8 à 10 cg de métal) est chauffée avec 5 cc d'eau et 3 cc de SO^4H^2 concentré dilué à 140 cc. On électrolyse à 50° avec une électrode de 120 cm^2 de surface, avec une tension de 2 volts et une densité de courant de 0,01 ampère. L'anode est animée d'un mouvement de rotation pour empêcher la formation de peroxyde de Bi. Après dix-huit à vingt heures, on ajoute 80 à 150 mmg de sulfate de Cadmium et on poursuit l'électrolyse avec 2 volts 5 et 0,3 ampère. Durée : huit heures. Le sulfate de Cadmium est destiné à protéger le Bi après son dépôt (73).

L'électrolyse peut également se faire en présence d'acide borique (74), en solution diluée et chaude (à 70-80°).

BRENNER préconise l'emploi d'une cathode de mercure avec anode fixe (75). L'appareil employé est disposé pour le brassage du liquide par les gaz dégagés. Pour éviter l'entraînement du liquide, on emploie des électrodes assez petites. La densité du courant est de 35 à 80 ampères par dmq. L'opération se conduit comme toutes les électrolyses rapides. A la fin, on lave la cathode et on vérifie qu'il n'y a pas eu de bismuth entraîné à l'anode et on pèse. La rapidité du dépôt est presque aussi grande que si on emploie l'anode rotative.

Un autre auteur propose l'emploi d'une anode en graphyte et une cathode en cuivre argenté (76). La tension est de 1 volt 4. On utilise une batterie de 5 accumulateurs. L'anode est rotative. On peut doser en solution tartrique, sulfurique, acétique avec les électrodes précédentes ou en solution ammoniacale avec une anode en fer et une cathode en Cu-Bi.

Reste à signaler un dosage par différence de potentiel (77). Comme agent de précipitation, on emploie le chlorure de titane $TiCl^3$ qui réduit totalement les sels de bismuth à l'état métallique, en milieu acide de concentration appropriée. On peut opérer en milieu chlorhydrique (mais ne pas dépasser 0,5 % de HCl). La solution à titrer est additionnée de 4 gr. d'acide tartrique et diluée avec une liqueur à 2,5 % de NaCl de façon que son titre en HCl corresponde, en fin de dosage, à un maximum de 0,5 % de HCl. On chasse l'air du vase à titration par CO^2. On chauffe quelques instants à l'ébullition et on ajoute la solution de $TiCl^3$. Le terme de la réaction correspond à la variation de potentiel maxima par un centième de cc. On peut faire deux lectures et interpoler. Selon l'auteur, la méthode donne des résultats exacts.

2° par colorimétrie.

M. LAPORTE, en 1923, proposait le dosage suivant basé sur la précipitation en iodobismuthate de quinine, suivie de la dis-

solution du précipité dans l'acétone (78). Le réactif employé est celui de AUBRY : 1 gr. de sulfate de quinine est dissous dans 10 cc d'eau additionnée de 3 à 4 gouttes d'acide sulfurique. On ajoute 2 gr. d'iodure de potassium dissous dans 10 cc d'eau et on complète à 100 cc ; le réactif, préparé à l'avance, donne un précipité d'iodure de quinine. On évite cet écueil en conservant les deux solutions séparées qu'on mélange au moment de l'emploi. Avec ce réactif, on précipite intégralement le bismuth contenu dans une solution. La solution acétonique se prête très bien à un dosage colorimétrique, son intensité étant sensiblement proportionnelle à sa teneur en iodobismuthate de quinine. On prend comme étalon une solution iodobismuthique préparée dans les mêmes conditions que la solution à doser et de titre aussi voisin que possible de cette dernière. On peut également se servir, comme étalon, d'une solution de bichromate de potasse dans laquelle on peut ajouter une trace de permanganate pour obtenir une teinte identique à celle obtenue avec le sel de bismuth. M. LAPORTE a appliqué cette méthode au dosage dans l'urine et les autres humeurs de l'organisme des malades soumis au traitement antisyphilitique par les préparations bismuthiques. On amène le bismuth à l'état d'oxyde. On le dissout dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique à 10 % un excès d'acide nitrique pouvant amener des perturbations dans le dosage colorimétrique. On verse dans un tube et on ajoute 2 cc de réactif. On dissout le précipité dans 8 cc d'acétone. On agite et on porte au colorimètre. On peut apprécier, selon l'auteur, le dixième de mmg avec une erreur de 2 à 3 0/00.

C'est un dosage analogue que proposaient la même année MM. CUNY et POIROT (79), mais ils ajoutaient à la solution de bismuth de la gomme arabique et, en ajoutant le réactif iodoquinine, il ne se formait pas de précipité, mais seulement une coloration jaune orangée qu'ils comparaient à une solution de bichromate de potasse.

D'autres dosages utilisent la coloration bleue d'un complexe phosphomolybdique. Une solution bien neutre de sel de bismuth est traitée par un excès de solution de phosphate. On sépare le précipité de PO^4Bi. On transforme en acide phosphomolybdique qui, réduit par l'hydroquinone, donne le bleu de molybdène. On le compare au colorimètre avec le bleu obtenu avec une solution de phosphate. Mais l'erreur, selon les auteurs, est de 15 % (80). Les mêmes auteurs préconisent un dosage colorimétrique à l'état de sulfure (81).

Un autre auteur indique une variante de dosage par le complexe molybdique, mais qui supprime l'erreur, puisqu'il s'applique comme microdosage. Le Bi est précipité à l'état de pyrogallate et d'orthooxyquinoleate. Le précipité est réduit et dis-

sous par une solution phosphotungsto-molybdique. La coloration bleue développée permet le dosage colorimétrique (82)

La propriété que possède l'iodure de potassium de donner avec les bases alcaloïdiques naturelles des complexes insolubles et colorés est encore utilisée par GIRARD et FOURNEAU (83).

Ils utilisent des bases de synthèses possédant un N aminé convenablement substitué et alors, l'insolubilité des complexes bismuthiques fait place à une solubilité élective. La base organique proposée est l'hydrate de triacétyl-ammonium dont le complexe iodobismuthique est très soluble dans la benzine. La formule de complexe est $(C^{16}H^{33})^1NI$ — BiI^3. Une coloration plus foncée et plus caractéristique est obtenue en utilisant la tétracétylamine. Ils ont surtout étudié ce dosage en vue de déterminer des traces de Bi dans les liquides organiques, d'où la nécessité de détruire auparavant la matière organique par la méthode sulfo-nitrique. Cette méthode permet de déceler 0,25 microgramme, mais il convient d'utiliser des réactifs excessivement purs et d'éliminer toutes traces d'autres métaux qui donnent des couleurs différentes et faussent le dosage. Méthode d'une grande sensibilité mais d'un champ d'application relativement restreint puisqu'on ne peut doser une solution contenant plus de 20 microgrammes.

Un autre procédé est basé sur une réaction due à STONE (84) qui consiste à traiter une solution de bismuth par l'iodure de potassium en présence d'acides sulfureux et sulfurique. Il se développe une coloration jaune verdâtre due au complexe BiI^3, 2 KI, 4 H^2O. Cette réaction a été utilisée par SULZABERGER dans les micro-dosages de Bi dans les os, tissus, sang, etc. (85).

Une réaction entre les ions Bi et les ions I qui donne un complexe jaune en solution acide (86) a été appliquée au dosage dans l'urine par GLASSMANN (87). A 50 cc d'urine on ajoute 2 gr. de nitrate d'ammonium. On évapore dans un creuset de métal et on chauffe à feu nu. Après refroidissement, on ajoute 5 à 10 cc d'HCl à 20 %. On évapore à siccité. On répète cette opération et on additionne le résidu de glycérine chaude et de 10 cc de solution d'iodure de potassium à 10 %. On agite et on centrifuge. On prélève 10 cc de liquide surnageant auquel on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. S'il y a une coloration bleue, on ajoute quelques gouttes d'hyposulfite 0,05 N. On compare au colorimètre avec 10 cc de solution de $Cr^2O^7K^2$ préparée en diluant 2 cc de $Cr^2O^7K^2$ o,1 N à 115 cc. La coloration donnée alors correspond à 0 mmg 05 de Bi.

Le dosage colorimétrique par transformation en iodobismuthate de quinine a été également appliqué par PAGET, LANGERON et DEVRIENT (88) aux liquides de l'organisme, mais en utilisant une méthode plus compliquée du fait qu'ils ont voulu

éliminer des colorations parasites dues à d'autres métaux. Après destruction de la matière organique par la méthode sulfo-nitrique de DENIGES, la solution acide obtenue est diluée par cinq fois son volume d'eau, puis filtrée. Elle est neutralisée par addition ménagée d'ammoniaque, puis légèrement acidulée par quelgues gouttes de HCl 1/10. La solution ainsi obtenue est modérément chauffée (60-65°) puis soumise à l'action d'un courant lent et prolongé d'H^2S 3 heures environ. On abandonne la solution vingt-quatre heures. Le précipité obtenu, lavé à l'eau saturée d'H^2S puis à l'eau bouillante est dissous dans 10 cc de NO^3H 1/4. On précipite par un excès d'ammoniaque. S'il y a présence de cuivre on lave jusqu'à disparition de la teinte bleuâtre caractéristique. On dessèche dans une capsule de porcelaine et on dissout dans l'acide sulfurique au cinquième. On traite par le réactif iodobismuthique et on reporte au colorimètre. Erreur : 6 %.

Un autre procédé utilise la coloration rose de l'acide iodobismuthique dans l'atétate d'éthyle (89).

Signalons pour les urines un dosaie par diaphanométrie (90).

La réaction avec le chlorure stanneux d'une solution de bismuth est, selon les auteurs, très sensible et donne des résultats avec les doses de Bi comprises entre 5 mmg et 5 dg ; au-dessus de 5 dg le louche brun n'a plus l'aspect colloïdal et se résout en lourds grumeaux. Au-dessous de 5 mmg la teinte brune n'est plus guère appréciable. On opère par comparaison avec des types renfermant des quantités déterminées de Bi dissoutes dans 2 cc de liquide. Dans un autre tube on place 2 cc de la solution à doser. On verse dans tous les tubes 1 cc de la solution de chlorure stanneux (indiquée dans le traité de chimie analytique de DENIGES), puis 2 cc de lessive de soude. On agite et on compare.

Une étude critique de divers dosages a été faite par M. Maurice BOHET, en 1929, sur les faibles quantités de Bi (91). Selon cet auteur la plus sûre des méthodes colorimétriques serait celle basée sur la formation du sulfure colloïdal.

DEUXIEME CHAPITRE

ETUDE PERSONNELLE

Examen critique de certaines méthodes de réduction

Essais de mise au point d'une technique

Nous avons tout d'abord examiné les méthodes indiquées par M. ZACHARIE. Comme nous l'indiquerons en détail plus loin, la meilleure technique est celle qui utilise comme agent de réduction le zinc en milieu acide, la dissolution du bismuth formé étant réalisée à l'aide d'une solution sulfo-chromique et l'excès d'ion chromique étant apprécié par addition de sulfate ferreux dont l'excès est dosé par manganimétrie.

Nous avons étudié systématiquement plusieurs techniques de réduction, les résultats obtenus ont été confirmés par des expériences comparatives dans lesquelles le dosage de l'excès d'ion chromique a été réalisé par iodomtrie ; cette dernière méthode a exigé de notre part une certaine mise au point.

Envisageant dans ce chapitre uniquement le problème de la réduction, nous ne décrirons pas de titrage volumétrique. La description détaillée en sera donnée par la suite.

Réduction par le formol en milieu alcalin.

Le formol avait déjà été envisagé par M. BOUTROS, qui opérait de la façon suivante :

20 cg de sel de bismuth sont pesés dans une fiole conique et mis en contact avec 5 cc d'alcali à 10 %, 5 cc de formol et 20 cc d'eau. On chauffe assez longtemps au B-M. Le bismuth est recueilli, lavé et dosé. Sur le sous-nitrate, le résultat de M. BOUTROS était 70,05 % du Bi alors que la calcination indiquait

71,6 %. Les résultats obtenus sur les autres sels étaient aussi entachés d'une erreur de 2 % par défaut.

Nous avons fait de nombreux essais en suivant le mode opératoire précédent. L'expérience nous a montré que les résultats obtenus sont très inconstants.

Nous avons essayé ensuite la méthode indiquée par VANINO et TREUBERT : 10 cg de sel de Bi sont pesés dans une fiole conique et additionnés de 10 cc de lessive de soude à 33 %, de 10 cc de solution de formol du commerce et de 8 cc d'eau. On porte au B-M jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit tout à fait claire. On fait une nouvelle addition de 5 cc de formol et de 10 cc de lessive de soude à 33 %. On chauffe à feu nu jusqu'à ce que le précipité de bismuth soit homogène et on lave par décantation. Le bismuth est ensuite dissout dans une solution sulfo ou nitro-chromique et dosé par manganimétrie ou iodométrie, dans les conditions indiquées plus loin.

Nous avons trouvé que les résultats obtenus sur le sous-nitrate et le sous-gallate de Bi sont entachés d'erreur souvent importante et qui peut atteindre jusqu'à 25 %.

Zinc en milieu alcalin.

Nous n'avons pu recommencer les expériences de M. ZACHARIE, ne disposant pas de zinc rigoureusement pur.

En utilisant la grenaille de zinc, l'attaque du zinc par la soude est trop lente et, en opérant à chaud, du bismuth se redissout.

Hypophosphite en milieu acide.

M. ZACHARIE avait obtenu avec ce réducteur en solution à 20 % d'excellents résultats, comparables à ceux qu'il obtenait avec le zinc en milieu acide.

Les résultats que nous avons obtenus sont peu constants. Nous avons fait en particulier de nombreux essais sur le sous-gallate en modifiant la concentration de la solution d'hypophosphite et en faisant varier les conditions de température du bain-marie. En utilisant une solution d'hypophosphite à 20 % et en maintenant au bain-marie à 70° jusqu'à liquide clair, le résultat obtenu était de 35 % alors que la calcination indiquait 46,7 %. Avec une même concentration au bain-maire à 55° le résultat était de 40,5 %. L'ébullition au réfrigérant à reflux fait apparaître une erreur plus importante. L'action de la chaleur semble donc défavorable.

Nous avons essayé aussi, sans amélioration sensible, de catalyser la réduction par quelques gouttes d'une solution décinormale d'iode.

Cette méthode est peu pratique, la réduction étant très longue. Pour qu'elle soit totale, cette réduction exige un milieu acide faible, dont la réalisation est délicate, d'où les résultats peu constants avec une erreur qui peut aller jusqu'à 15 à 17 %.

Hydrosulfite de sodium en milieu acide.

Dans les différents travaux antérieurs, aucun essai de réduction n'a été tenté avec l'hydrosulfite de sodium. Les propriétés réductrices puissantes de ce corps nous ont amené à l'essayer, les premières expériences ont été faites selon le processus suivant :

10 cg de carbonate de bismuth sont pesés dans une fiole conique, puis dissous dans 30 cc d'une solution 2 3 N d'acide chlorhydrique. On additionne de 10 cc d'une solution d'hydrosulfite de sodium à 2 %. On porte au bain-marie bouillant : trois quarts d'heure. On ajoute à nouveau 5 cc de la solution d'hydrosulfite à 2 %. On porte au bain-marie bouillant : demi-heure. Le précipité de bismuth est lavé à fond pour éliminer toute trace d'hydrosulfite qui réduirait le bichromate et fausserait le dosage, puis il est dissout dans la solution chromique.

Alors que la calcination nous fournit un résultat de 79,8 % de Bi cette technique nous indique : 66,2 %. L'erreur est donc de 17 %.

Nous avons fait ensuite l'expérience suivante :

10 cg de carbonate de bismuth sont dissous dans 25 cc d'HCl 2 3 N. On additionne de 25 cc d'une solution d'hydrosulfite à 2 %. On porte au bain-marie bouillant : un quart d'heure, c'est-à-dire jusqu'à liquide clair. On retire du bain-marie et on ajoute une nouvelle quantité d'hydrosulfite : 10 cc. Un nouveau précipité noir apparaît. On porte au bain-marie jusqu'à liquide clair. On réajoute alors 10 cc de la solution d'hydrosulfite. Nouveau précipité de bismuth.

L'action de la chaleur semble donc défavorable. Au fur et à mesure qu'on ajoute de l'hydrosulfite, un précipité de bismuth apparaît qui se redissout au bain-marie.

Nous avons alors songé à effectuer la réduction à froid en utilisant une solution concentrée d'hydrosulfite. Avec une solution à 20 % un précipité de bismuth apparaît immédiatement.

En laissant déposer et en ajoutant dans le liquide surnageant quelques cc de la solution d'hydrosulfite, il n'y a pas de précipité, mais le bismuh est alors insoluble dans le mélange sulfochromique.

Nous avons réduit la concentration d'hydrosulfite et utilisé une solution à 5 %. Le précipité apparaît encore instantanément mais le bismuth est insoluble dans les mélanges chromiques.

Dès qu'on atteint une concentration semblant réduire totalement le sel de bismuth on obtient un bismuth trop massif et insoluble.

Zinc en milieu acide.

Cette méthode de réduction a déjà été utilisée par M. ZACHARIE de la façon suivante :

10 cg de sel de bismuth sont dissous dans 25 à 30 cc d'HCl 2/3 N. On ajoute 0 gr. 95 de poudre de zinc. La réduction est achevée en vingt-cinq minutes. Le bismuth, isolé et lavé, est dissous dans le mélange sulfo-chromique et dosé par manganimétrie après addition de sel ferreux.

Résultats indiqués par M. ZACHARIE : 70,14 % — 71,09 — 71,44 %.

Par calcination : 71,35 %.

Ne disposant pas de poudre de zinc pure, nous avons dû utiliser une grenaille de zinc. La quantité de zinc à employer s'est trouvée de ce fait, modifiée, ainsi que la concentration d'acide l'attaque étant plus lente sur la grenaille que sur la poudre. L'expérience a montré que les meilleures conditions de réduction en employant la grenaille étaient les suivantes :

les 10 cg de sel de Bi sont dissous dans 25 cc d'HCl 1/5. On ajoute 1 gr. 50 de grenaille. Après dissolution, on réajoute 0 gr. 50 de grenaille et 15 cc d'HCl 1/5.

La réduction est assez longue, mais les résultats obtenus ont entièrement confirmés ceux de M. ZACHARIE.

L'emploi de la poudre est évidemment préférable, puisque la durée de la réduction est assez brève, mais même dans le cas de l'emploi d'une grenaille, la méthode reste bonne pourvu que le zinc soit rigoureusement pur.

Aluminium en poudre en milieu alcalin.

M. BOUTROS avait étudié la réduction par la poudre d'aluminium en milieu alcalin et avait indiqué le mode opératoire suivant :

10 cg de sel de bismuth sont mis en contact avec 10 cg de poudre d'aluminium et 10 cc de soude à 10 %. On agite d'abord à froid puis à la température du B-M bouillant. Le bismuth est ensuite lavé et dosé volumétriquement.

Les résultats obtenus étaient entachés d'une erreur par défaut de 2 % par rapport à la méthode pondérale du Codex.

Nous avons fait de nombreux essais en suivant ce mode opératoire. Nous n'avons pas obtenu de résultats assez constants et suffisamment approchés :

Si nous considérons l'équation :

$$2\,Al + 2\,NaOH + 2\,H^2O \rightarrow 2\,AlO^2Na + 3\,H^2$$

Poids atomique de l'aluminium : Al = 27.

Poids moléculaire de l'hydrate sodique : NaOH = 40.

Nous voyons qu'il suffit de 40 grammes de soude pour 27 grammes d'Al, soit pour 27 cg de poudre d'Al : 0 gr. 4 de NaOH ou 1 gr. 20 de lessive à 33 % ou 12 grammes de lessive à 33 % diluée au dixième.

Nous avons fait l'essai suivant sur le sous-gallate de bismuth. 10 cg de sous-gallate sont mis en contact avec 0 gr. 25 de poudre d'Al et 15 cc de lessive de soude diluée au dixième. On agite à froid. Le précipité est recueilli, lavé et dissous dans un mélange chromique et dosé par manganimétrie ou iodométrie.

Cet essai nous a fourni le résultat suivant : 34,9 % alors que la calcination indique : 46,8 %.

Nous avons ensuite essayé de modifier la proportion de soude. Au lieu d'employer 15 cc de soude au dixième nous avons utilisé 40 cc de soude au vingtième. 10 cg de sous-gallate sont mis en contact avec 10 cg de poudre d'aluminium et 20 cc de soude au vingtième. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute à nouveau 10 cg d'Al et 20 cc de soude au vingtième.

Le résultat a été de : 43,2 %.

Dans une troisième expérience, nous avons augmenté encore la quantité de soude :

10 cg de sous-gallate sont mis en présence de 20 cg de poudre d'aluminium et de 40 cc de lessive de soude au dixième. Quand la réaction est terminée, le bismuth est recueilli et dosé.

Résultat obtenu : 46,7 %.

Deux autres essais ont confirmé ce résultat alors que la calcination donne : 46,8 %. L'erreur par rapport au résultat donné par la méthode du Codex est donc de 0,2 %.

Après le dosage du sous-gallate, nous avons répété l'essai précédent sur le carbonate.

10 cg de carbonate sont mis en contact de 20 cg de poudre d'Al et de 40 cc de lessive de soude au dixième. Mais alors que la calcination donne un pourcentage en Bi de 79,8 % cet essai fournit le résultat suivant : 52 %.

De ces expériences il semblait donc résulter que l'aluminium en milieu alcalin était un bon réducteur, mais seulement lorsqu'il agit sur des sels où le bismuth est engagé sous forme com-

plexe. D'où l'idée de transformer au préalable le bismuth en émétique soluble. M. BOUTROS l'avait tenté et amélioré ses résultats, l'erreur passant de 2 % à 1,5 %.

Les premiers essais sur le carbonate par transformation en tartrate tout en donnant une amélioration nette n'ont pas donné de résultats suffisamment satisfaisants.

10 cg de carbonate sont dissous dans 2 cc d'HCl.

On ajoute 2 cc de lessive de soude à 33 % puis 10 cc d'une solution de Seignette à 20 %. On ajoute enfin 50 cc de lessive de soude au dixième et prudemment 20 cg de poudre d'Al. Le bismuth précipité est isolé, lavé et dosé.

Résultat obtenu : 74,09 %.

En faisant varier successivement les proportions de sel de Seignette et de soude, les résultats ont été les suivants :

71,47 % — 74,9 % — 59,5 % — 66,2 %

Après avoir essayé au lieu de la solution de Seignette, une solution d'acide tartrique, les résultats ont été aussi inconstants :

42 % — 66,2 % — 67 %

En utilisant la technique indiquée par le Codex à propos du dosage de l'iodobismuthate de quinine et basée sur la transformation préalable du sel de bismuth en complexe tartrique, nous avons employé un mélange de 5 cc de lessive de soude et de 5 cc de solution aqueuse à 20 % d'acide tartrique. Le résultat a été de 63 %.

Nous reviendrons plus loin sur la transformation des sels de bismuth en complexe. Les essais concluants faits sur le sous-gallate dans les conditions précisées plus haut n'ont donc pas donné de bons résultats sur le carbonate.

D'autres essais ont été tentés en utilisant une quantité plus massive d'Al : 0 gr. 75. Cela a évidemment, vu la réaction brutale et le bouillonnement intense, nécessité l'emploi d'un bécher de grande capacité. Le résultat a été de 77,7 % au lieu de 79,8 par calcination. Un nouvel essai a confirmé le précédent.

En milieu alcalin, il semble donc qu'une partie du bismuth reste combinée et ne puisse être précipitée que brutalement, mais les risques de pertes sont alors grands, puisqu'on est obligé d'employer de grands récipients.

Au lieu d'augmenter la quantité d'aluminium nous avons tenté d'augmenter l'alcalinité par une plus forte concentration de la solution de soude.

10 cg de carbonate sont dissous dans 2 cc d'HCl 1/5. On ajoute 2 cc de lessive de soude à 33 % puis 20 cc d'un mélange

à parties égales de lessive de soude et de solution aqueuse à 20 % d'acide tartrique. On ajoute 20 cc de lessive de soude diluée au 1/2 et 20 cg de poudre d'Al. La réaction est brutale : on a un précipité de bismuth massif. On filtre sur filtre pyrex G3 en évitant d'entraîner du bismuth sur le filtre. Le filtrat, recueilli, est additionné de 10 cg de poudre d'Al et agité au B-M bouillant. On refiltre. Le dosage est poursuivi par la méthode habituelle.

Résultats obtenus : 80,49 % chromo-manganimétrie
80,15 % —
80,15 % chromo-iodométrie
La calcination indiquait 79,8 %.

Deux essais ont ensuite été faits directement sur le carbonate et le sous-nitrate en présence d'une forte alcalinité.

10 cg de carbonate ou sous-nitrate sont mis en contact avec 20 cg de poudre d'Al. On ajoute 20 cc de lessive de coude à 33 % et 10 cc d'eau. Un précipité de Bi apparaît. On filtre. Sur le filtrat on met 10 cg de poudre d'Al et on porte au bain-marie bouillant. On filtre à nouveau.

Résultats : Carbonate .... 80,15 %
79,8 %
Sous-nitrate ... 72,47 %

En outre, le contrôle par la réaction à l'iodobismuthate de quinine ne décèle plus de bismuth. Cette réaction, dans le cas de la réduction par l'aluminium, est très sensible en opérant ainsi :

1 ou 2 cc de filtrat où on recherche le bismuth, filtrat qui est très alcalin, est additionné de 1 cc d'une solution d'iodure de potassium à 5 % et d'une solution chlorhydrique d'un sel de quinine. En ajoutant lentement la solution de sel de quinine, la soude est peu à peu neutralisée et on peut ainsi apprécier une faible quantité de Bi qui n'est décelée par la formation d'iodobismuthate de quinine qu'en milieu très faiblement acide, réaction se manifestant par une coloration orangée.

De toutes ces expériences, il résulte que la réduction par l'aluminium est donc quantitative, à condition d'employer une forte alcalinité et une assez forte quantité d'aluminium. L'attaque doit être massive dans un faible volume.

Cette réduction présente sur la réduction par le zinc l'avantage d'être instantanée.

TROISIEME CHAPITRE

EXAMEN DE LA METHODE CHROMOMETRIQUE DIRECTE CRITIQUE. CHROMOMETRIE INDIRECTE UTILISATION DE L'IODOMETRIE ETUDE PERSONNELLE

Après la réduction du sel de bismuth, le bismuth précipité est recueilli et lavé. Il faut faire le choix d'une méthode volumétrique convenable. Bien que le bismuth précipité soit sous une forme fragile, la dissolution dans le sulfate ferrique est longue. L'emploi de solutions chromiques oxydantes présente l'avantage d'une dissolution plus rapide. M. ZACHARIE a proposé les mélanges sulfo-chromique et nitro-chromique et la détermination de l'excès de liqueur oxydante, soit directement à l'aide d'une solution de sulfate ferreux, soit par retour après addition d'un excès de sulfate ferreux et dosage de cet excès par manganimétrie.

Nous nous abstiendrons de revenir sur le mécanisme des différentes réactions de ces dosages par chromométrie directe ou indirecte. Elles ont été indiquées quand nous avons examiné les travaux de M. ZACHARIE.

Chromométrie directe

La technique employée par M. ZACHARIE est inspirée des travaux de M. THIVOLLE.

Le bismuth, isolé et lavé, est dissous dans 25 cc de solution sulfo-chromique dont nous rappelons la formule : 100 cc de solution décinormale de $Cr^2O^7K^2$ et 20 cc de SO^4H^2 pur. On ajoute 7 gouttes d'une solution à 1 % de diphénylbenzidine dans SO^4H^2

à 70 % en volume et le milieu se colore en violet. Cette coloration violette en milieu oxydant est due à la transformation de l'indicateur en sulfo-quinone. On ajoute goutte à goutte une solution soigneusement titrée de sel de Mohr N/10. Après chaque addition de réducteur, on agite la fiole par un mouvement de rotation. La coloration se transforme d'abord en une coloration bleue qui, selon M. ZACHARIE s'éclaircit de plus en plus, puis passe au vert grisâtre, ce qui indique la fin de la réaction. L'indicateur retourne à son état initial incolore, à la première goutte d'un excès de réducteur.

Un essai témoin est fait dans les mêmes conditions : la même quantité de solution sulfo-chromique exactement mesurée est titrée par le sel de Mohr en présence de 7 gouttes de l'indicateur jusqu'à apparition du même virage.

Nous avons effectué des essais sur les principaux sels de bismuth : carbonate, sous-nitrate, sous-gallate, en utilisant la technique précédente.

Mais le virage indiqué par M. ZACHARIE du violet au bleu nous est apparu comme très difficile à saisir ; il nous a été impossible de savoir à quel moment exact se produisait la fin de la réaction. Toute une série de teintes peu nettes se succèdent insensiblement. M. THIVOLLE, qui préconisa l'emploi de la diphénylbenzidine, indique d'ailleurs que l'appréciation du virage nécessite un œil excessivement averti.

Nous avons dû renoncer à l'emploi de cet indicateur. Nous avons fait un essai de titrage en présence d'un indicateur externe. Cet indicateur était le ferricyanure de potassium $FeCy^6K^3$. Après chaque addition de sulfate ferreux à la liqueur oxydante de bichromate on prélève à l'aide d'un agitateur une goutte de la solution à titrer que l'on met en contact d'une goutte d'une solution de ferricyanure de potassium.

A la première goutte en excès du réducteur une coloration bleue doit apparaître par réaction du sulfate ferreux sur le ferricyanure qui donne le bleu de Turnbull. Mais ce dosage à la touche ne peut être non plus retenu ; le virage est excessivement difficile à saisir. L'apparition de la coloration bleue ne peut être déterminée avec sûreté. Là aussi, une série de teintes mal définies apparaît et empêche la détermination du virage exact.

Il nous a donc été impossible d'utiliser la chromométrie directe. Les essais précédents faits après dissolution du bismuth dans une solution sulfo-chromique ont été confirmés après emploi d'une solution nitro-chromique.

Chromométrie indirecte

Après la première phase de précipitation quantitative du bismuth, ce dernier est isolé, lavé et dissout dans 20 cc d'une solution sulfo-chromique ; après dissolution du bismuth on ajoute à cette liqueur 50 cc d'une solution de sel de Mohr à 30 %, c'est-à-dire une quantité supérieure à celle qui est nécessaire pour réduire l'excès d'oxydant. La proportion de sulfate ferreux non utilisée est titrée par une solution de MnO^4K N/10. Le virage se traduit par la transformation brusque de la teinte verte développée par l'addition de sel de Mohr en coloration bleue violette.

Un essai est fait dans les mêmes conditions en mesurant exactement 20 cc de solution sulfo-chromique, puis en ajoutant 50 cc de solution de sel de Mohr à 30 %. On verse MnO^4K N/10 jusqu'à même virage que précédemment.

C'est la technique indiquée par M. ZACHARIE qui obtenait ainsi de très bons résultats. Par réduction par le zinc en milieu acide et en utilisant cette chromo-manganimétrie, les résultats sur le sous-nitrate étaient les suivants : 71,09 % de Bi, 71,44 %. Par calcination : 71,35 %.

L'expérience nous a montré que le virage indiqué était en effet excessivement net. Pour une goutte en excès de MnO^4K N/10 la coloration verte fait place à une coloration violacée. Les résultats obtenus nous ont montré la précision de ce dosage volumétrique.

M. ZACHARIE avait essayé de l'appliquer dans le cas où l'on utilise l'oxydation par une solution nitro-chromique, mais il dut y renoncer, la présence de l'acide azotique entraînant des perturbations dans l'appréciation du virage du permanganate.

Un premier essai nous a confirmé ce fait qu'aucun virage ne peut être saisi. L'addition de MnO^4K N/10 colore le milieu en rose violet, mais la coloration disparaît immédiatement et l'apparition de cette coloration rose violacée ne coïncide pas du tout avec la présence d'un excès de permanganate.

Iodométrie

Il nous fallait donc renoncer à la chromométrie directe d'une part et de l'autre, dans le cas de l'emploi du mélange nitro-chromique, à la chromométrie indirecte. Il restait donc une possibilité de dosage volumétrique dans le cas de l'oxydation sulfo-chromique, mais il fallait abandonner l'oxydation nitro-chromique qui présentait cependant l'avantage d'une dissolution plus rapide du bismuth.

Il a donc fallu s'attacher à remplacer la chromométrie directe par un dosage facile à apprécier. M. le Professeur CORDIER nous conseilla alors d'essayer de titrer l'excès de liqueur chromique par iodométrie.

Le principe est le suivant : après dissolution du bismuth dans la liqueur chromique, on ajoute une solution d'iodure de potassium. L'excès de bichromate, qui n'a pas servi à l'oxydation du bismuth, oxyde l'iodure de potassium et libère de l'iode qui est dosé par l'hyposulfite de soude N/10. Le mécanisme des réactions peut se schématiser ainsi :

$$Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2 \longrightarrow 2\ CrO^3$$
$$2\ CrO^3 \longrightarrow Cr^2O^3 + 3\ O.$$
$$2\ Bi + 3\ O \longrightarrow Bi^2O^3.$$

Donc : 2 Cr correspondent à 2 Bi.

$$2\ IK + O \longrightarrow I^2 + K^2O,$$
$$\text{ou : } 6\ IK + 3\ O \longrightarrow 3\ I^2 + 3\ K^2O.$$

Donc : 6 I correspondent à 2 Cr ou à 2 Bi.
1 I correspond à 1/3 Cr ou à 1/3 Bi.

En dosant l'iode par l'hyposulfite :

$$2\ S^2O^3Na^2 + I^2 \longrightarrow S^4O^6Na^2 + 2\ INa.$$

$S^2O^3Na^2$ correspond à 1 I, donc à 1/3 Bi.

1000 cc $S^2O^3Na^2$ N/10 correspondent à $\frac{Bi}{30} = \frac{209}{30} = 6{,}97.$

1 cc — correspond à 0,00697.

L'essai a été fait de la façon suivante : après réduction complète du sel de bismuth, le précipité de Bi obtenu est dissous dans 20 cc de mélange sulfo ou nitro-chromique. On ajoute 5 cc d'une solution à 5 % d'iodure de potassium. De l'iode est libéré qui est dosé par l'hyposulfite N/10. Mais, en ajoutant cette solution d'hyposulfite, au lieu d'observer une décoloration progressive, un précipité noir s'est produit, dû à la formation de sulfure de bismuth ; nous avons pensé que ce précipité pouvait être dû à une trop forte acidité du milieu.

Nous avons refait un essai dans les mêmes conditions de réduction mais une fois le bismuth dissous dans le mélange chromique, nous avons additionné de soude jusqu'à louche (dû à une précipitation du Bi) et à nouveau acidifié avec HCl 1/5 jusqu'à disparition nette du trouble. En ajoutant alors l'hyposulfite, on

n'observe plus de précipitation de sulfure de Bi, tout au moins pendant le temps nécessaire au dosage, mais on n'aboutit pas à une décoloration complète.

En effet, quand tout l'iode a disparu, une coloration jaune persiste, coloration due à la formation d'iodobismuthate de potassium. Si on a pris soin d'ajouter un peu d'empois d'amidon, le virage est très facile à apprécier. A la disparition de l'iode, la teinte vire du bleu au jaune orangé.

Mais une question s'est posée : l'iode libéré de l'iodure de potassium par le bichromate en excès n'intervient-il pas dans la formation de cet iodobismuthate ? Auquel cas le dosage serait erroné. L'essai suivant a donc été fait :

1° 10 cc d'une solution décinormale d'iode sont titrés par une solution décinormale d'hyposulfite de soude. La solution n'étant pas rigoureusement décinormale, il a fallu 9 cc 8 d'hyposulfite ;

2° 10 cc de la même solution décinormale d'iode sont additionnés de 20 centigrammes d'iodure de potassium, puis d'une solution chlorhydrique de sous-nitrate de bismuth. On ajoute de l'empois d'amidon et on dose par la même solution d'hyposulfite que dans la première expérience, jusqu'à virage du bleu au jaune orangé. Il a fallu : 9 cc 8 de $S^2O^3Na^2$ N/10

Donc, comme il était à prévoir, la formation de l'iodobismuthate se fait uniquement aux dépens de l'iodure de potassium. Comme une partie de cet iodure de potassium est utilisée pour la formation de l'iodobismuthate, il importe qu'il en reste suffisamment de libre pour que la totalité du bichromate en excès déplace la quantité d'iode qui correspond. Si l'iode n'était pas en quantité suffisante, le dosage serait entaché d'une erreur par excès. En effet, si tout l'iode correspondant au bichromate en excès n'était pas libéré, il y aurait moins d'iode libre, il faudrait donc moins d'hyposulfite. Comme nous opérons avec un témoin qui lui est fixe, la différence entre ce chiffre fixe et le chiffre d'hyposulfite, qui est inférieur au chiffre réel, augmente.

Un excès d'iodure de potassium est donc nécessaire.

Cette méthode iodométrique est applicable au dosage par oxydation sulfo ou nitro-chromique. Elle présente l'avantage de ne nécessiter qu'une liqueur rigoureusement titrée : celle de $S^2O^3Na^2$ N/10. Comme nous opérons comparativement avec un essai témoin, il est inutile que la solution de bichromate soit exactement titrée. Il suffit de peser 4 gr. 90 de bichromate de K pur et de dissoudre dans un litre d'eau distillée. Nous avons déjà indiqué la proportion de SO^4H^2 à ajouter pour avoir le mélange sulfo-chromique : 100 cc $Cr^2O^7K^2$ N/10.

20 cc de SO^4H^2 pur.

Pour le mélange nitro-chromique, nous indiquerons la proportion d'acide azotique dans notre étude de la nitro-chromo-manganimétrie.

Solution d'hyposulfite :

Nous avons obtenu une liqueur de $S^2O^3Na^2$ N/10 rigoureusement titrée de la façon suivante : 24 gr. 80 exactement pesés de $S^2O^3Na^2$ sont dissous dans 100 cc d'eau distillée et on complète à 1000 cc. On titre cette solution avec une liqueur d'iode N/10 de titre rigoureux. Pour obtenir le titre exact de la solution d'iode, il suffit de faire un dosage arseni-métrique ; on met dans un tube à essai 0 gr. 50 environ d'As^2O^3. On chauffe le bas du tube en maintenant vers le haut un papier filtre mouillé. L'As^2O^3 se sublime. Les impuretés restent au fond du tube alors que l'As^2O^3 rigoureusement pur est recueilli sur les parois. On le recueille et on le sèche à 100-150° C. On en prend 4 cg 95 que l'on dissout dans 20 cc d'eau bouillante en ajoutant de la soude goutte à goutte jusqu'à la dissolution complète. On neutralise par SO^4H^2 en présence de phénolphtaléine et après refroidissement, on ajoute 2 gr. de bicarbonate de soude, destiné à tamponner l'acidité de IH formé d'après la réaction :

$$As^2O^3 + 2\,I^2 + 2\,H^2O \longrightarrow As^2O^5 + 4\,IH$$

On titre donc avec la solution d'iode N/10, en présence d'empois d'amidon, sachant que 1 cc I N/10 correspond à 0,00495 As^2O^3. Comme on est parti de 4 cg 95, il doit falloir exactement 10 cc I N/10. On a ainsi le titre exact de la solution I N/10 et par suite de $S^2O^3Na^2$.

Résultats obtenus par la méthode iodométrique

Sous-nitrate de bismuth.

Nous pouvons utiliser la réduction par le zinc en milieu acide ou par l'aluminium en milieu alcalin. Les deux techniques donnent de très bons résultats.

1° *Réduction par le zinc en milieu acide.*

10 cg de sous-nitrate sont pesés dans un Erlenmeyer de 125 cc. On ajoute 4 à 5 gouttes d'acide sulfurique pur pour déplacer l'acide nitrique. On chauffe légèrement. On se débarrasse des vapeurs acides qui remplissent la fiole par une aspiration à l'aide

de la trompe à vide. On dissout dans 25 cc d'HCl au cinquième. On ajoute 1 gr. 50 de grenaille de zinc pur. Au bout d'une demi-heure, la grenaille de zinc est dissoute. Mais un essai d'identification à l'iodobismuthate de quinine ayant décelé la présence de bismuth, il est nécessaire de réajouter 0 gr. 50 de grenaille de zinc et 15 cc d'HCl au cinquième. Au bout de deux heures environ, la dissolution est achevée et la réduction complète. On rassemble alors le bismuth en inclinant la fiole et on décante sur un filtre de verre poreux Yéna ou Pyrex G3, qui retient bien les plus fines particules de Bi. On décante en évitant le plus possible d'entraîner du bismuth sur le filtre, l'agitation dans ce dernier étant difficile, alors que dans la fiole une forte agitation favorise la dissolution. D'autre part, quand on emploie l'oxydation nitro-chromique, la trituration du bismuth passé sur le filtre semble favoriser l'action de NO^3H sur le bismuth aux dépens de l'oxydation par $Cr^2O^7K^2$. On observe en effet, en triturant, l'apparition de bulles gazeuses et on obtient des résultats par défaut. Le précipité de bismuth est lavé plusieurs fois par décantations successives.

2° *Réduction par l'aluminium en poudre en milieu alcalin.*

La manipulation est plus simple :

10 cg de sous-nitrate sont exactement pesés dans une fiole de 250 cc à large col et sont mis en présence de 20 cg de poudre d'aluminium. On ajoute 20 cc de lessive de soude à 33 % et 10 cc d'eau. On agite. La réaction est vive et le bouillonnement intense. Un précipité de bismuth apparaît immédiatement. On décante sur un filtre G3, en évitant d'entraîner du bismuth sur le filtre. Le filtrat est traité à nouveau par 10 cg de poudre d'aluminium. On agite à la température du bain-marie bouillant : le bismuth précipité dans cette seconde réduction peut être entraîné sur le filtre ; il est, en effet, en quantité très faible ; le précipité de bismuth recueilli est lavé à plusieurs reprises.

Dissolution et titrage du bismuth dans la solution sulfo-chromique ou nitro-chromique.

Le bismuth, isolé et lavé, est dissous dans 20 cc de solution sulfo-chromique ou nitro-chromique. On facilite la dissolution par agitation. Après dissolution, on fait passer le mélange sur le filtre afin d'y dissoudre les particules de bismuth. On ajoute à la liqueur chromique, en partie réduite, une solution de lessive de soude jusqu'à louche et on revient en milieu acide avec HCl au cinquième.

S'il importe de ne pas revenir en milieu très acide, pour éviter

la précipitation de sulfure de bismuth, il importe aussi d'être en milieu suffisamment acide, sinon, en ajoutant la solution d'iodure de potassium, un précipité apparaît, sans doute d'oxyiodure.

Avec les solutions employées, pour obtenir le louche, il a fallu alcaliniser avec 6 cc 5 de lessive à 33 % et revenir en milieu acide avec 2 cc 5 d'HCl au cinquième.

On ajoute alors 5 cc d'une solution à 5 % de IK. L'iode libéré est dosé en présence d'empois d'amidon, qui colore le milieu en bleu, par $S^2O^3Na^2$ N/10 jusqu'à virage au jaune orangé. Il a fallu N cc de $S^2O^3Na^2$ N/10.

Essai témoin.

Un témoin est fait, dans les mêmes conditions, en l'absence de bismuth, en prenant 20 cc de solution sulfo ou nitro-chromique, additionnée de 1 cc de solution de IK à 5 % et titrage de l'iode libéré par $S^2O^3Na^2$ N/10. Il a fallu n cc.

Par différence entre N et n, on a la quantité d'hyposulfite correspondant au bismuth :

$$(N-n) \times 0{,}00697 = \text{gr. de Bi dans la prise d'essai.}$$

$$\frac{(N-n) \times 0{,}00697 \times 100}{0{,}1} = \% \text{ Bi.}$$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Poids de sous-nitrate	Mélange oxydant employé	N-n en $S^2O^3Na^2$ N/10	Bi %
0,10	sulfo-chromique	10,4	72,48 %
0,10	nitro-chromique	10,4	72,48 %
0,10	nitro-chromique	10,35	72,13 %
0,10	nitro-chromique	10,4	72,48 %

La calcination de 1 gr. de sous-nitrate de bismuth au rouge sombre, dans un creuset de porcelaine taré, jusqu'à transformation totale en Bi^2O^3 a donné 79,93 % de Bi^2O^3, soit 71,7 % Bi.

CARBONATE DE BISMUTH.

La technique indiquée pour le dosage du sous-nitrate peut être suivie exactement ici.

10 cg de carbonate sont pesés dans une fiole conique de 125 cc ou une fiole à réduction à large col de 250 cc selon la réduction choisie : zinc en milieu acide, ou aluminium en milieu alcalin. Il est cependant préférable d'utiliser la seconde, puisqu'elle est immédiate. Il suffit donc de mettre les 10 cg de carbonate en présence de 20 cg de poudre d'aluminium. On ajoute 20 cc de lessive de soude à 33 % et 10 cc d'eau. Après la fin de cette réaction, le bismuth précipité est lavé pendant que le filtrat est soumis à une nouvelle réduction par 10 cg d'Al en agitant au bain-marie bouillant. Cette seconde réduction terminée, le liquide alcalin contenant de fines particules de bismuth en suspension est filtré sur le filtre Pyrex G3. On lave le bismuth entraîné sur le filtre, on dissout le bismuth resté dans la fiole dans le mélange sulfo-chromique ou nitro-chromique ; cette solution est ensuite versée sur le filtre pour dissoudre les particules de Bi s'y trouvant. On suit ensuite la technique iodométrique indiquée plus haut et on fait un dosage témoin. Il a fallu ainsi pour l'essai sur le carbonate N cc de $S^2O^3Na^2$ N/10 et pour le témoin, sans carbonate, n cc.

TABLEAU DES RÉSULTATS OBTENUS

Poids de Carbonate de bismuth	Mélange oxydant	N-n en $S^2O^2Na^2$ N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	11,45	79,8 %
0,10	Nitro-chromique	11,5	80,15 %
0,10	Nitro-chromique	11,5	80,15 %

Résultat de la calcination : 89,04 % en Bi^2O^3 soit 79,86 % en Bi.

SOUS-GALLATE DE BISMUTH.

Nous avons déjà vu, à propos de l'étude de la réduction, que ce sel de Bi présentait une grande facilité de réduction par Al. Ce sera donc la méthode de choix. Pour ce sel organique, la technique de réduction et de titrage iodométrique est exactement la même que celles indiquées précédemment pour le carbonate et le sous-nitrate. Nous n'y reviendrons donc pas. Nous indiquerons seulement les résultats obtenus :

Poids de sous-gallate	Mélange oxydant	N-n en $S^2O^2Na^2$ N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	6,7	46,7
0,10	Nitro-chromique	6,7	46,7

La calcination fournit le pourcentage suivant :

52,17 % en Bi^2O^3, soit : 46,79 % en Bi.

Les résultats fournis par l'expérience sur ces trois sels officinaux montrent donc que la réduction par le zinc en milieu acide et par l'aluminium en milieu alcalin est quantitative et que le dosage iodométrique de la liqueur chromique en excès est d'une précision suffisante.

QUATRIEME CHAPITRE.

UTILISATION DE LA MANGANIMETRIE DANS LE CAS DE L'EMPLOI DU MELANGE NITRO-CHROMIQUE CRITIQUE — MISE AU POINT — RESULTATS

Nous avons vu, à propos de notre examen de la nitro-chromo-manganimétrie, qu'un premier essai nous avait confirmé la conclusion de M. ZACHARIE : après addition de sel de Mohr à la liqueur nitro-chromique, il nous avait été impossible de titrer par le permanganate l'excès de sulfate ferreux, le virage ne pouvant être saisi.

Après notre étude sur l'utilisation de l'iodométrie, nous avons repris le problème de la nitro-chromo-manganimétrie.

La concentration adoptée par M. ZACHARIE pour le mélange nitro-chromique était la suivante :

150 cc de solution N/10 de $Cr^2O^7K^2$.
100 cc de NO^3H pur.

Alors que, pour le mélange sulfo-chromique, elle était :

150 cc de solution N/10 $Cr^2O^7K^2$.
30 cc de SO^4H^2 pur.

La présence d'un large excès d'acide nitrique explique le virage imprécis obtenu dans les conditions opératoires par manganimétrie.

Nous avons donc songé à neutraliser, avant l'addition de sel ferreux, la liqueur nitro-chromique par la soude et à revenir en milieu acide faible. Un essai a été fait de la façon suivante. Après neutralisation de la liqueur nitro-chromique, contenant

le bismuth en dissolution, par de la soude jusqu'à apparition d'un louche, dû à une précipitation du Bi, nous avons ajouté une quantité d'acide juste nécessaire pour faire disparaître le louche. Le dosage est alors rendu possible, le virage est particulièrement net.

Mais des nombreux essais faits, il résulte qu'une grande attention est à prendre : il faut revenir en milieu faiblement acide, sinon les résultats risquent d'être considérablement faussés.

Pour les réactifs employés, le nombre de cc de soude nécessaire à la neutralisation et d'acide nécessaire à la disparition du louche doivent être déterminés une fois pour toutes. Selon la lessive employée et le degré de l'acide, il importe d'en déterminer très exactement le chiffre.

Quant à la concentration en NO^3H du mélange nitro-chromique, celle indiquée par M. ZACHARIE n'est pas toujours celle qui convient. Il avait remarqué qu'une trop forte concentration en acide nitrique faussait les résultats par réaction de NO^3H sur le bismuth et par suite réduction seulement partielle du $Cr^2O^7K^2$, il s'était arrêté à une proportion de 100 cc de NO^3H pour 150 cc de $Cr^2O^7K^2$ N/10.

Une telle concentration, qui a donné quelques bons résultats, a, par contre, créé des erreurs, lorsqu'il a été utilisé un autre échantillon acide nitrique, ce qui nous a conduit à la remarque suivante : la concentration précédente ne peut être choisie comme définitive. La proportion de NO^3H dans le mélange nitro-chromique est fonction de la densité de l'acide et doit être déterminée une fois pour toutes pour l'acide employé, avant de faire les dosages.

C'est ainsi que, pour l'acide employé lors des essais ci-dessous, dont la densité était : D 1,387 ou 40° Baumé, la concentration adoptée a été de :

150 cc de solution N/10 de $Cr^2O^7K^2$.
50 cc de NO^3H pur.

Nous avons fait plusieurs dosages en utilisant ce mélange nitro-chromique qui présente l'avantage sur le mélange sulfo-chromique de dissoudre plus rapidement le bismuth surtout dans le cas où le réducteur employé donne un bismuth plus massif. Il est à noter aussi que le bismuth réduit par le zinc en milieu acide est moins rapidement soluble dans le mélange nitro-chromique que celui réduit par Al.

Les dosages ont été effectués par chromo-manganimétrie, méthode excessivement sensible si on a soin de respecter les conditions d'acidité indiquées.

SOUS-NITRATE DE BISMUTH.

Réduction par l'aluminium en milieu alcalin.

10 cg de sous-nitrate de bismuth sont pesés exactement dans une fiole à large col de 250 cc. Ils sont mis en présence de 20 cg de poudre d'aluminium. On ajoute 20 cc de lessive de soude à 33 % et 10 cc d'eau. La réaction est violente et la réduction instantanée. On décante sur le filtre G3 en évitant d'entraîner du bismuth. Souvent le bismuth surnage et la décantation est ainsi rendue difficile. Il suffit de diluer avec un peu d'eau distillée pour que l'opération soit facilitée : le précipité de bismuth se rassemble alors au fond de la fiole. Il est lavé plusieurs fois.

Le filtrat est traité à nouveau par 10 cg de poudre d'Al et est porté à la température du bain-marie bouillant. De très fines particules de bismuth précipitent, sont recueillies par filtration sur le Pyrex G3 et lavées.

Dans le dosage du sous-nitrate, la réduction par l'aluminium après transformation du sous-nitrate en tartrate est préférable à l'action directe sur le sel de bismuth ; le sous-nitrate s'agglomère en effet facilement et risque ainsi d'être réduit incomplètement. Pour être assuré d'une réduction quantitative, on opère selon la technique suivante :

10 cg de sous-nitrate sont pesés dans la fiole de 250 cc à large col et dissous dans 2 cc d'HCl 1/5.

On ajoute 2 cc de lessive de soude à 33 % puis 20 cc d'un mélange à parties égales de lessive de soude à 33 % et de solution aqueuse à 20 % d'acide tartrique. Le précipité formé par l'addition des 2 cc de lessive de soude se redissout dans le mélange soude-acide tartrique et on obtient ainsi une solution limpide. On ajoute encore 20 cc de lessive de soude 1/2 et 20 cg de poudre d'Al. La réaction est brutale. On a un précipité de bismuth massif. On filtre sur Pyrex G3 en évitant d'entraîner du bismuth. Ce dernier, rassemblé au fond de la fiole est lavé, alors que le filtrat est soumis à une seconde réduction par 10 cg d'Al à la température du bain-marie bouillant. Les fines particules précipitées sont entraînées sur le filtre et lavées.

Dissolution et titrage du bismuth dans la solution nitro-chromique.

Le bismuth ainsi isolé et lavé est dissous dans 20 cc de mélange nitro-chromique dans la concentration précédemment indiquée. (Il est préférable de préparer ce mélange au moment du besoin, car, fait à l'avance, il est instable : l'acide nitrique se décompose). Nous avons tenté de favoriser la dissolution du

bismuth par chauffage de la solution nitro-chromique, mais l'expérience a montré que si la dissolution est plus rapide, il y a action de NO^3H sur le bismuth et non oxydation totale par le réactif chromique.

On ajoute de la soude à la liqueur chromique jusqu'à louche, soit, pour la lessive employée : 5 cc 6 et on réacidifie par 0 cc 3 de SO^4H^2 1/4. Cette faible acidité est suffisante pour permettre le dosage. Une quantité plus importante empêche le virage.

On ajoute 20 cc d'une solution de sel de Mohr N/10 et on en titre l'excès par MnO^4K N/10. La coloration verte formée par l'addition de sel ferreux s'atténue dans la zone de virage pour devenir gris verdâtre et une goutte de MnO^4K fait apparaître une teinte grise lavée de rose. Le virage est particulièrement net et la teinte persiste une dizaine de secondes.

N cc de MnO^4K N/10 sont nécessaires pour atteindre le virage.

Essai témoin.

20 cc de solution nitro-chromique sont introduits dans une fiole conique. On ajoute de la soude, non plus ici jusqu'à louche, puisqu'il n'y a pas de bismuth en solution, mais jusqu'à virage au vert de la solution chromique et on réacidifie par quelques gouttes de SO^4H^2 1/4 juste nécessaires pour revenir à la couleur orangée de la solution. On ajoute 20 cc de la solution du sel de Mohr N/10 et on titre par MnO^4K N/10 jusqu'à virage du vert au gris rose. Il a fallu n cc.

(N-n) 0,00697 = gr. Bi dans la prise d'essai.

$$\frac{(N\text{-}n)\ 0{,}00697 \times 100}{0{,}10} = \text{gr. Bi \%}$$

Quantité de sel de bismuth	Mélange chromique employé	(N-n) en MnO^4K N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	10,4	72,48 %
0,10	Nitro-chromique	10,35	72,13 %

Chiffre indiqué par la calcination selon la méthode du Codex : 71,7 % Bi.

Dans cette méthode, comme on opère en présence d'un témoin, il est nécessaire d'avoir une solution bien titrée : celle de MnO^4K. La solution décinormale de sulfate ferreux ammo-

niacal [$(SO^4)^2Fe(NH^4)^2$ 6 H^2O] est préparée selon la technique de Denigès en introduisant dans un matras jaugé de 100 cc :

50 cc d'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air,
4 cc SO^4H^2 pur,
une pincée de CO^3H NA.

Après décomposition complète du bicarbonate de sodium, on ajoute un centième de molécule, soit 3 gr. 92 de $(SO^4)^2Fe(NH^4)^2$ 6 H^2O. On dissout en agitant et on complète à 100 cc avec de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air.

CARBONATE DE BISMUTH.

La réduction directe sur le sel peut être effectuée, car il n'a pas de tendance à s'agglomérer. La technique est la même que précédemment. Le bismuth précipité est dissous dans 20 cc de mélange nitro-chromique. Le dosage volumétrique est identique à celui qui vient d'être décrit pour le sous-nitrate, en respectant scrupuleusement les conditions d'acidité nécessaires à l'appréciation du virage.

Après addition de sel ferreux au mélange chromique il a fallu N cc de MnO^4K N/10 pour titrer l'excès et n cc dans le cas de témoin en absence de bismuth.

Poids de carbonate	Mélange chromique	N-n en MnO^4K N/10 c=1,063	en MnO^4K N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	10,8	11,48	80,01
0,10	Nitro-chromique	10,75	11,43	79,66
0,10	Nitro-chromique	10,8	11,48	80,01
0,10	Nitro-chromique	10,8	11,48	80,01

Résultat fourni par la calcination : 79,86 %.

SOUS-GALLATE DE BISMUTH.

Pour ce sel organique, si on effectue la réduction par le zinc en milieu acide, la dissolution dans l'acide chlorhydrique 1/5 est lente. Aussi est-il plus avantageux de dissoudre dans 20 cc

d'acide chlorhydrique 1/2 et de diluer après dissolution, par 30 cc d'eau distillée. On ajoute la grenaille : 1 gr. 50 et la réduction se poursuit selon la technique indiquée précédemment à propos de notre étude sur l'iodométrie.

Nous avons également déjà exposé la rapidité et la facilité de la réduction par l'Al. La méthode a été décrite.

Les résultats que nous avons obtenus par oxydation nitro-chromique et titrage par manganimétrie sont les suivants :

Poids de sous-gallate	Mélange chromique	N-n en MnO^4K N/10 c = 1,063	n-N en MnO^4K N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	6,35	6,75	47,04
0,10	Nitro-chromique	6,3	6,7	46,7

Résultat de la calcination : 46,79 % Bi.

Nous avons essayé de sensibiliser les méthodes précédentes en opérant sur une prise d'essai de 20 cg au lieu de 10 cg et en ajoutant à la liqueur chromique 50 cc de SO^4Fe au lieu de 30 cc.

La précision de la pesée se trouvait ainsi accrue et la lecture sensibilisée, puisque le nombre de cc de MnO^4K N/10 ajoutés était plus grand.

Mais ne disposant pas de burettes assez grandes, il fallait remplir deux fois la burette de permanganate et, par suite, les erreurs de lecture étaient répétées deux fois.

Le seul moyen retenu, pour sensibiliser, est l'adjonction, à l'extrémité de la burette, d'un tube très effilé qui permet d'obtenir des gouttes plus petites.

Le dosage par oxydation nitro-chromique et titrage par manganimétrie peut sembler plus délicat. Mais si l'on veut bien déterminer une fois pour toutes le nombre exact de cc à employer de chacune des solutions de soude et d'acide, le dosage ne présente plus aucune difficulté. Le virage est d'une grande netteté et les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus par d'autres méthodes.

CINQUIEME CHAPITRE

ETUDE DE CERTAINS SELS COMPLEXES DE BISMUTH

Avantages à engager le bismuth sous cette forme

ETUDE DU TARTRATE DE BISMUTH DE L'IODOBISMUTHATE DE QUININE

Essais d'application au dosage du bismuth dans le sous-nitrate et le carbonate

L'étude des sous-nitrate, sous-gallate, carbonate de bismuth a montré la grande facilité de réduction du sel organique ; le bismuth y semble donc sous une forme particulièrement fragile, d'où l'idée, pour les sels difficilement réductibles, d'engager le bismuth sous une forme complexe avant l'action du réducteur.

M. BOUTROS avait tenté la transformation en émétique soluble en utilisant une solution de sel de Seignette au cinquième, mais les résultats malgré une amélioration de 0,5 % restaient toujours entachés d'une erreur de 1,5 %.

Dans notre étude sur la réduction, nous avons signalé que nos premiers essais de transformation en complexe tartrique n'avaient pas non plus sensiblement amélioré nos résultats.

Il importait tout d'abord de savoir si le sous-gallate était, parmi les sels complexes, le seul qui pût être facilement réduit ou si tous les sels complexes présentaient la même facilité de réduction. Dans ce but, nous avons étudié deux autres sels complexes : tartrate de bismuth et iodobismuthate de quinine.

Notre étude a été faite sur des sels que nous avons préparés à partir du carbonate et non des sels garantis par un laboratoire comme étant officinaux. Cela explique les différences entre le pourcentage de bismuth trouvé (tant pour la méthode indiquée pour chacun d'eux par la pharmacopée que par la méthode par oxydation chromique) et le pourcentage exigé par le Codex.

ETUDE DU TARTRATE DE BISMUTH.

Nous l'avons préparé selon la technique suivante : On dissout 100 gr. d'azotate neutre de bismuth dans une solution acétique renfermant pour 100 gr. d'eau, 60 cc d'acide acétique. La liqueur filtrée est alors versée rapidement dans une solution aqueuse contenant 30 gr. d'acide tartrique dans 60 cc d'eau. Il se forme un précipité qu'on essore. Le précipité est privé des eaux-mères qu'il retient par délayage dans 100 cc d'eau tartrique à 2 % puis nouvel essorage et deux lavages successifs avec 100 cc de cette même solution tartrique.

Les essais ont été faits sur 10 cg de tartrate en utilisant la réduction par l'Al en milieu alcalin.

10 cg de tartrate de Bi sont pesés dans un flacon à large col de 250 cc et mis en présence de 20 cg de poudre d'aluminium et de 20 cc de lessive de soude à 33 % et 10 cc d'eau. La réduction est immédiate. On dilue avec un peu d'eau distillée pour faciliter la décantation sur un filtre Pyrex G3 en évitant l'entraînement du Bi. Le filtrat est additionné de 10 cg de poudre d'Al et agité à la température du B-M bouillant. De très fines particules de Bi précipitent et sont retenues par filtration sur le Pyrex G3. Le bismuth précipité et les particules qui se trouvent sur le filtre sont lavées et dissoutes dans 20 cc de mélange nitro-chromique. Le dosage est poursuivi en utilisant le chromo-manganimétrie en respectant les conditions d'acidité précédemment indiquées.

Il a fallu N cc de MnO^4K N/10 pour arriver au virage.

Il a fallu n cc de MnO^4K N/10 pour arriver au virage dans le cas du témoin, sans bismuth.

$$\frac{(N-n)\ 0{,}00697 \times 100}{0{,}10} = Bi\ \%$$

Voici les résultats obtenus :

Poids de tartrate	Mélange chromique	N-n en MnO^4K N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	6 cc 4	44,6 %
0,10	—	6 cc 3	43,9 %
0,10	—	6 cc 3	43,9 %

Chiffre indiqué par la calcination : 44,22 % en Bi.

Le pourcentage indiqué par le Codex pour un sel officinal est de 55,5 %. Notre sel était donc loin de répondre au pourcentage minimum exigé.

La réduction effectuée est identique à celle par l'aluminium sur le carbonate : même quantité d'Al, même alcalinité. Nous nous sommes ensuite placés dans les conditions pour lesquelles le sous-gallate était si facilement réduit alors que le carbonate et le sous-nitrate ne l'étaient que partiellement.

10 cg de tartrate sont mis en présence de 20 cg de poudre d'Al et de 40 cc de lessive de soude à 33 % diluée au dixième. Le bismuth est isolé, lavé et dosé par oxydation nitro-chromique.

Le résultat indiqué par l'expérience a été : N-n = 6 cc 3 soit un pourcentage de 43,9 %.

Ce résultat confirme la remarque faite sur le sous-gallate : le tartrate de bismuth est très facilement réduit.

ETUDE DE L'IODOBISMUTHATE DE QUININE.

Dans une fiole jaugée de 250 cc on introduit 12 gr. 50 de carbonate de bismuth et 125 gr. environ d'eau distillée. On agite pour mettre le carbonate de bismuth en suspension, puis on ajoute 2 cc 5 d'HCl officinal. Du CO^2 se dégage et on obtient la dissolution du sel de bismuth. On ajoute alors 62 gr. 5 d'IK en agitant et peu à peu. On complète à 250 cc avec de l'eau. On mélange et on filtre la solution d'iodobismuthate qui est de couleur jaune orangée. D'autre part dans une fiole jaugée de 250 cc on introduit 11 gr. de chlorhydrate de quinine, 100 cc d'eau et 12 gr. 5 d'HCl officinal. On mélange intimement et on verse dans la solution iodobismuthique. On agite. Il se forme un précipité rouge d'iodobismuthate de quinine. On laisse déposer. Afin d'éviter une cristallisation partielle du précipité, on limite

la durée du dépôt à deux heures. On décante le plus possible le liquide surnageant et on verse sur le dépôt 100 cc d'eau. On agite. On laisse reposer une heure. On décante. On répète quatre fois ce lavage par décantation. On recueille sur un filtre. On essore. Etuve : 40°. Le Codex exige de 19 à 24 % de Bi.

Sur l'iodobismuthate de quinine ainsi préparé, le dosage indiqué par le Codex a été ainsi fait :

On fait une prise d'essai de 1 gr. de sel que l'on dissout dans 10 cc d'acétone. D'autre part, on mélange 5 cc de lessive de soude et 5 cc d'une solution aqueuse à 20 % d'acide tartrique. On verse ce mélange dans la solution acétonique en mélangeant rapidement à l'aide d'un agitateur jusqu'à ce qu'on obtienne deux couches incolores de liquide superposées. On ajoute 20 cc d'eau et on porte au B-M bouillant une heure. On laisse refroidir et on filtre sur filtre de 9 cm de diamètre. On lave le récipient dans lequel on a opéré et le filtre, avec 50 cc d'eau distillée employée en trois ou quatre fois. Au liquide filtré on ajoute 125 cc d'une solution de carbonate d'ammonium à 160 gr. par litre. On porte au B-M pendant quatre heures puis on laisse déposer vingt-quatre heures ; on lave le précipité par décantation et on le jette sur un filtre sans plis. On le fait sécher ; on calcine après avoir humecté de NO^3H. On pèse Bi^2O^3 obtenu.

Résultat : 22,63 % en Bi^2O^3 soit : 20,30 % en Bi.

Essais de dosage par oxydation nitro-chromique.

Dans une fiole conique de 50 cc environ, 10 cg d'iodobismuthate de quinine sont dissous dans 4 cc d'acétone pure non hydratée. On ajoute 2 cc d'un mélange à parties égales de :

Solution aqueuse d'acide tartrique à 20 %,
Lessive de soude à 33 %.

On agite jusqu'à l'obtention de deux couches incolores superposées. On ajoute 5 cc d'eau. On porte au B-M bouillant demi-heure. L'acétone s'évapore et la quinine précipite. On filtre sur un petit filtre sans plis. On rince la fiole par décantations avec trois fois 5 cc d'eau.

Au liquide filtré, dans une fiole de 250 cc à large col, on ajoute : 15 cc de lessive de soude et 20 cc de poudre d'Al. La réaction est brutale. Le bismuth précipite. On filtre, en évitant d'entraîner du bismuth, sur un filtre Pyrex G3. Le filtrat est à nouveau traité par 10 cg de poudre d'Al. On porte au B-M bouillant un quart-d'heure et on filtre. On ne doit plus déceler dans ce filtrat la présence de bismuth. Le bismuth pré-

cipité dans la première réduction et les particules retenues par le filtre G3 sont lavés et dissous dans 20 cc du mélange nitro-chromique suivant :

$Cr^2O^7K^2$ N/10 = 150 cc.
NO^3H de D = 40° = 50 cc.

Le dosage volumétrique a été fait par chromomanganimétrie et iodométrie.

Les 20 cc de mélange nitro-chromique ayant dissous le bismuth sont additionnés de lessive de soude jusqu'à alcalinité, soit pour la lessive employée : 7 cc 3. Puis on revient en milieu légèrement acide par 2 cc 5 de SO^4H^2 au quart. Il a fallu ici assez d'acide pour faire disparaître le précipité d'hydroxyde de bismuth car nous avions ajouté de la lessive de soude en quantité plus grande que ne l'exigeait le passage de l'acidité à l'alcalinité. Mais en opérant ainsi, on se rend mieux compte du retour en milieu acide.

On ajoute alors 20 cc de solution de sulfate ferreux N/10 et on titre par MnO^4K N/10 l'excès de solution de sel de Mohr. Il a fallu N cc pour atteindre le virage du vert au gris-rose.

On fait un témoin dans les mêmes conditions, sur 20 cc de solution nitro-chromique, sans bismuth ; il a fallu n cc.

$$(N\text{-}n) \times 6{,}97 = Bi\ \%.$$

Si le dosage est fait par iodométrie, il faut également ajouter à la solution nitro-chromique de la soude, soit 7 cc 5 pour la lessive employée dans nos essais, mais il est préférable de réacidifier par HCl 1/5 : 2 cc 5, l'acide sulfurique apportant des perturbations dans le dosage. On ajoute 5 cc d'une solution d'IK à 5 % ; l'iode se dégage qu'on titre par $S^2O^3Na^2$, soit N cc pour l'essai sur le sel de Bi et n cc pour le témoin sans bismuth :

$$(N\text{-}n) \times 6{,}97 = \%\ Bi.$$

Nous avons également fait des essais en utilisant le mélange sulfo-chromique et en dosant par iodométrie l'excès de bichromate. La technique est exactement la même que celle indiquée à propos de la dissolution dans le mélange nitro-chromique et le titrage par iodométrie, mais pour alcaliniser le mélange sulfo-chromique il a fallu 19 cc de lessive de soude et pour revenir en milieu acide 6 cc d'HCl 1/5. On ajoute ensuite la solution d'IK et l'iode libéré est dosé par $S^2O^3Na^2$.

L'emploi du mélange nitro-chromique nécessite donc la moitié moins de lessive de soude.

RESULTATS

Poids d'iodobismuthate de quinine	Mélange chromique employé	Méthode volumétrique employée	(N-n) cc en MnO^4K N/10 ou $S^2O^3Na^2$ N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	Manganimétrie	Essai = 7,5 Témoin = 4,6 N-n = 2,9	20,21 %
0,10	—	—	N = 7,6 n = 4,65 N-n = 2,95	20,55 %
0,10	—	—	N = 7,5 n = 4,6 N-n = 2,9	20,21 %
0,10	—	—	N = 7,5 n = 4,6 N-n = 2,85	19,86 %
0,10	—	—	N = 7,5 n = 4,6 N-n = 2,9	20,21 %
0,10	—	—	N = 7,5 n = 4,6 N-n = 2,9	20,21 %
0,10	Sulfo-chromique	Iodométrie	N = 12,95 n = 15,85 N-n = 2,9	20,21 %

Ce dosage de l'iodobismuthate de quinine par oxydation chromique et titrage par manganimétrie ou iodométrie demande une heure et demie alors que le résultat du dosage Codex n'est connu que quarante-huit heures après son début.

Ces expériences nous montrent que le tartrate de bismuth et l'iodobismuthate de quinine sont aussi facilement réduits que le sous-gallate. Ce dernier n'est pas le seul à bénéficier de cette facilité de réduction. Il apparaît que, là ou le Bi est engagé dans une forme complexe, il est réduit plus facilement.

Mais le dosage de l'iodobismuthate de quinine nous conduit à une remarque : il est impossible, pour ce complexe, de faire agir directement la poudre d'Al, comme c'est le cas sur le tartrate et le sous-gallate. Il nous faut d'abord, pour éviter de grosses erreurs, éliminer la quinine et nous sommes ainsi obligés

de transformer l'iodobismuthate en tartrate avant la réduction. Nous avons constaté que le tartrate formé était facilement et totalement réduit. Comment expliquer alors que le tartrate formé à partir du carbonate ne soit pas totalement réduit ? La solution que nous obtenions en ajoutant au carbonate ou au sous-nitrate une solution d'acide tartrique était pourtant parfaitement limpide, ce qui semblait indiquer que le complexe était formé. Cependant l'expérience a montré que la difficulté de réduction subsiste, donc que le bismuth ne se trouvait pas sous la forme fragile qu'il possède dans les complexes bien formés.

Il semble donc que le complexe tartrique se forme bien à partir d'un sel tel que l'iodobismuthate de quinine mais que la réaction à partir d'un sel minéral comme le sous-nitrate ou le carbonate de bismuth n'est pas intégrale.

C'est ce qui nous a amené à essayer la transformation du carbonate et du sous-nitrate en iodobismuthate de quinine et à transformer ensuite ce complexe en tartrate susceptible d'être facilement réduit.

Dosage du carbonate par transformation en iodobismuthate.

L'expérience a montré que les conditions dans lesquelles la transformation en iodobismuthate est quantitative sont rigoureuses. Cette transformation dans les conditions indiquées par le Codex pour la préparation de l'iodobismuthate n'est pas quantitative. L'acidité est trop forte. Il faut, pour que la réaction soit totale, que le milieu soit presque neutre.

Pour 10 cg de carbonate, les quantités à utiliser d'iodure de potassium et de sel de quinine sont celles indiquées par le Codex. Mais la pharmacopée préconise l'emploi de chlorhydrate de quinine. Ne possédant pas de sel, nous avons fait appel pour nos essais au salicylate de quinine.

10 cg de carbonate de bismuth sont pesés dans une fiole de 250 cc. On ajoute 2 cc d'HCl 1/5. Du CO^2 se dégage et on obtient la dissolution du sel de bismuth. On ajoute 2 cc de lessive de soude et on revient en milieu acide en ajoutant HCl 1/5 goutte à goutte jusqu'à disparition du louche. On ajoute 0 gr. 6 d'iodure de potassium et, après dissolution et formation de l'iodobismuthate rouge orangé, on ajoute 100 cc d'eau distillée. On y verse immédiatement une solution de 15 cg de salicylate de quinine dans 2 cc d'HCl 1/5 dilué avec 100 cc d'eau. Un précipité d'iodobismuthate de quinine rouge orangé se forme.

Il importe d'ajouter la solution de quinine immédiatement après la dilution de l'iodobismuthate de potassium par 100 cc d'eau, sinon il y a hydrolyse et précipitation d'une oxyiodure de bismuth.

On filtre sur Pyrex G3. Le filtrat est recueilli pour vérifier qu'il ne contient plus de bismuth ; pour cela, on l'additionne de 10 cg environ d'iodure de potassium et d'une solution chlorhydrique de 10 cg de quinine. On ajoute une solution de bicarbonate de soude peu à peu. Il ne doit se produire à aucun moment une coloration due à des traces d'iodobismuthate. Si cela se produisait, il suffirait de repasser le filtrat sur le Pyrex G3. En ajoutant peu à peu le bicarbonate de soude, nous sommes passés à un certain moment par la neutralité où se forme l'iodobismuthate de quinine.

On rince la fiole à vide. On dissout sur le filtre Pyrex G3 le précipité d'iodobismuthate dans 4 cc d'acétone et on ajoute 8 cc du mélange à parties égales : acide tartrique en solution aqueuse à 20 %, lessive de soude à 33 %.

On agite à l'aide d'une baguette de verre, jusqu'à obtention de deux couches superposées incolores. On passe d'abord par des colorations orangée et jaune soufre. On filtre à la trompe On rince le filtre avec 2 cc d'acétone. Le filtrat est transvasé soigneusement dans une fiole conique. On rince la fiole à filtration par décantations sur la fiole conique par deux fois 5 cc d'eau. On porte au bain-marie bouillant une demi-heure. Un précipité de quinine se forme. On filtre sur une fiole à réduction de 250 cc et on rince la fiole conique avec deux fois 5 cc d'eau, qu'on jette sur le filtre. On ajoute au filtrat 20 cc de lessive de soude et 20 cc de poudre d'Al. (Il est à noter que l'alcalinité n'est pas aussi forte que dans le traitement direct de 10 cg de carbonate par 20 cc de soude et 10 cc d'eau. Ici on ajoute 20 cc de soude mais à un volume de liquide de 28 cc). On laisse la réaction se faire et on ajoute 10 cg de poudre d'Al. On porte au bain-marie bouillant un quart d'heure. On filtre sur Pyrex G3 en évitant d'y entraîner du bismuth, et, au filtrat, on ajoute 10 cg de poudre d'Al. On agite au bain-marie bouillant un quart d'heure et on filtre à nouveau. Le filtrat ne contient pas de bismuth. Ce dernier, isolé et lavé, est ensuite dissous dans 20 cc du mélange nitro-chromique :

$Cr^2O^7K^2$ N/10 = 150 cc
NO^3H de D = 40° B = 50 cc

Le mélange est passé sur le filtre Pyrex pour dissoudre les particules qui s'y trouvent et on alcalinise par 5 cc 6 de lessive de soude (quantité variable à déterminer selon la soude employée). On réacidifie par 0 cc 3 de SO^4H^2 au 1/4 jusqu'à disparition du louche. On ajoute alors 20 cc de solution de sel de Mohr N/10. Une coloration verte se développe. On titre par MnO^4K N/10 jusqu'à virage au gris lavé de rose. Il faut N cc de MnO^4K N/10. Un essai témoin est fait sur 20 cc de mélange

nitro-chromique, dans les mêmes conditions mais en l'absence de bismuth.

n cc sont nécessaires pour atteindre le virage.
(N-n) × 6,97 = Bi %.

Au lieu d'employer la manganimétrie, on peut ajouter à la liqueur chromique qui a dissout le bismuth (liqueur alcalinisée par 5 cc 6 de lessive de soude et réacidifiée par 2 cc 5 d'HCl 1/5) une solution d'iodure de potassium à 5 % : 5 cc et titrer l'iode libéré par $S^2O^3Na^2$ N/10.

RESULTATS

Poids de carbonate	Mélange chromique	Méthode volumétrique	N-n en MnO^4K N/10	Bi %
0,10	Nitro-chromique	Manganimétrie	N = 15,8 n = 4,3 N-n = 11,5	80,15 %
0,10	—	—	N = 15,7 n = 4,3 N-n = 11,4	79,45 %

Résultats obtenus par la calcination : 79,86 %.

DOSAGE DU SOUS-NITRATE PAR TRANSFORMATION EN IODOBISMUTHATE.

Les essais ont été faits sur 10 cg en suivant la même technique que celle indiquée pour le carbonate et en utilisant les mêmes proportions. Nous en indiquons donc ici les résultats :

RESULTATS

Poids de sous-nitrate	Méthode volumétrique	Mélange chromique	N-n en MnO^4K N/10	Bi %
0,10	Manganimétrie	Nitro-chromique	N = 14,65 n = 4 cc 3 N-n = 10,35	72,13 %
0,10	—	—	N = 14,7 n = 4 cc 3 N-n = 10,4	72,47 %

Résultats fournis par la calcination : 71,7 %.

Les résultats précédents montrent donc la transformation facile et totale en iodobismuthate de quinine, à condition d'opérer en milieu neutre. Cette méthode est longue et délicate, puisqu'il faut faire appel à deux transformations successives en complexes. Mais elle confirme que le tartrate de bismuth formé à partir de l'iodobismuthate est facilement et totalement réduit alors que dans le milieu alcalin la réduction de tartrate formé à partir d'un sel minéral n'est pas complète.

L'expérience nous montre tout l'avantage qu'il y a à faire passer le bismuth sous une forme complexe : quand nous avons utilisé la réduction par l'aluminium en milieu alcalin pour les sels minéraux de bismuth nous avons vu qu'il fallait une forte alcalinité dans un faible volume. La réaction pour arracher le bismuth doit être violente et cela nécessite l'emploi d'une ververie de grande capacité. Les résultats obtenus sont excellents, mais les dosages sont délicats. Avec les complexes, le bismuth se réduit facilement. Une faible alcalinité suffit, d'où une réaction moins violente et des risques de perte moins grands.

Il y a donc intérêt à utiliser la transformation en complexe en utilisant un complexe particulièrement fragile.

Le sous-gallate étant plus facilement réduit, nous avons songé à essayer cette transformation, mais nous avons dû l'abandonner. La formation ne semble pas quantitative.

Quant à la transformation en complexe tartrique, les conditions pour que le complexe soit bien formé et que le Bi y soit fragile sont à préciser.

Peut-être d'autres complexes présentent-ils une facilité de formation plus grande. Il serait intéressant de trouver une transformation du carbonate ou sous-nitrate en complexe qui soit totale et facile.

CONCLUSION

En tenant compte des travaux antérieurs au nôtre, nous avons poursuivi l'étude du dosage volumétrique du bismuth.

La première des phases que comporte ce dosage est la réduction du sel de bismuth envisagé. Son étude nous a confirmé les résultats de MM. ECUTROS et ZACHARIE en ce qui concerne l'emploi du zinc en milieu acide. La méthode s'est avérée excellente, même lorsque, faute de pouvoir se procurer de la poudre de zinc, on a recours à une grenaille de zinc.

Mais nous avons renoncé à l'emploi de l'hypophosphite de soude en milieu acide. Les résultats obtenus ont été inconstants ; du reste la méthode est trop longue et les conditions d'acidité à réaliser trop délicates pour que ce procédé de réduction soit pratique.

L'emploi du formol en milieu alcalin ne nous a pas fourni de résultats probants pas plus que l'utilisation de l'hydrosulfite de soude en milieu acide. Bien que nous ayons dans ce corps un réducteur puissant, nous avons montré à quelles difficultés on se heurte.

Revenant à la réduction par l'aluminium en milieu alcalin, nous avons précisé les conditions d'alcalinité nécessaires pour en faire une méthode satisfaisante.

Deux méthodes pratiques et aboutissant à une réduction quantitative sont à retenir : zinc en milieu acide, aluminium en milieu alcalin.

La dissolution du bismuth précipité est assez rapide dans le mélange sulfo-chromique. Elle est presque immédiate dans le mélange nitro-chromique. Il est à noter que le bismuth obtenu par la réduction par le zinc est moins facilement soluble que celui obtenu en utilisant l'aluminium. La dissolution peut être favorisée par agitation, mais la trituration sur le filtre dans le cas du mélange nitro-chromique est à déconseiller, l'oxydation par la solution chromique ne se faisant que partiellement tandis que l'acide nitrique réagit sur le bismuth. Si, en outre, un très léger chauffage accélère la dissolution, un chauffage pro-

noncé favorise aussi l'action de l'acide nitrique et fausse donc les résultats.

Du dosage volumétrique proprement dit, nous avons renoncé à l'emploi de la chromométrie directe. Pour déterminer l'excès de solution chromique qui n'a pas oxydé le bismuth deux méthodes peuvent être employées :

1° L'addition en excès de sulfate ferreux à la liqueur chromique et détermination de l'excès par manganimétrie. Quand on emploie l'oxydation par le mélange sulfo-chromique, la technique indiquée par M. ZACHARIE est excellente. Dans le cas de l'emploi du mélange nitro-chromique, nous avons indiqué que la constitution de ce mélange était à déterminer selon la densité de l'acide dont on dispose et nous avons insisté sur les conditions d'acidité rigoureuse à réaliser pour l'appréciation du virage.

Que l'on emploie l'un ou l'autre mélange chromique, le virage est particulièrement net.

2° Nous avons exposé notre étude personnelle d'une technique iodométrique. En ajoutant à la liqueur chromique une solution d'iodure de potassium, l'excès d'oxydant libère de l'iode qui est dosé par l'hyposulfite de soude. Les résultats sont aussi satisfaisants que ceux obtenus par manganimétrie.

Nous avons étendu ces essais de dosage volumétrique du bismuth à deux autres sels complexes : tartrate de bismuth et iodobismuthate de quinine. Ces deux sels sont aussi facilement réduits que le sous-gallate, ce qui montre la facilité, là ou le Bi est engagé sous une forme complexe, de l'en détacher. Nos essais de transformation du carbonate et du sous-nitrate en complexe tartrique n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants. Par contre, la transformation de ces deux sels minéraux en iodobismuthate de quinine, lui-même transformé ensuite en tartrate, a été totale et facile. La méthode est longue, mais du moins cette expérience montre-t-elle l'avantage à engager le Bi sous une forme fragile. Peut-être d'autres complexes que ceux que nous avons étudiés présentent-ils une facilité de réduction plus grande et la transformation des sels difficilement réductibles en ces complexes est-elle plus facile et moins longue.

Nous espérons que notre modeste contribution apportant certaines précisions pourra être de quelque utilité à ceux qui voudront poursuivre cette étude si intéressante du dosage volumétrique du bismuth.

BIBLIOGRAPHIE

1. BALAVOINE : Bulletin de la Société Chimique 1908, t. VIII, p. 1005.
2. H. ROSE : Pogg (1853), 104 et 110.
3. H. ROSE : Journal für Prakt. Ch. (1854), t. LXI, p. 188.
4. PATERA : Institut Impérial de Géologie, séance du 2 mars 1866.
5. N. A. WALJASCHKO et P. WIROUP : J. Chim. Ukraine (1930), t. V, p. 275-293.
6. JULIUS LOWE : Journal für Prakt. Ch. (1858), t. LXI, p. 188.
7. M. G. LUFF : Zeits. für Anal. Chim. (1924), p. 330.
8. M. G. LUFF : Chim. Ztg. (1920), p. 71.
9. J. LOWE : Journal de Pharmacie et de Chimie (1856), 67, p. 464.
10. SALKOWSKY : Zeitschr. Chem. (1868), p. 552.
11. J. NICKLES : Journal de Pharmacie et de Chimie (1865), t. II, p. 218-219.
12. A. VON REISS : Deutsche Chem. Gesellschaft (1882), t. XIV, p. 1172.
13. STAEHLER et SCHARFENBERG : D. Ch. G. (1905), t. XXXVIII, p. 3862 à 3869.
14. MOSER : Zeits. Anal. Ch. (1906), t. XLV, p. 19-26.
15. W. R. SCHŒLLER et E. F. WATERHOUSE : The Analy. (1920), p. 436.
16. M. G. LUFF : Chem. Ztg. (1923), p. 133.
17. BRASALE et PARLE : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1936), 8, p. 352.
18. W. MUTHMANN, F. MAWRON : Z. anorg. Chem. (1897), 13, p. 209.
19. VANINO et TREUBERT : D. Ch. G., t. XXXI, p. 1303-1304 ; 13, 6, 98.
20. KURTENACKER et WERNER : Zeit. Anorg. Chem. (1922), t. CXXIII, p. 166-170.

21. JULIUS LÖWE : Zeits. anal. Ch. (1894), t. XXII, p. 495.
22. H. COUSIN : Journal de Pharmacie et de Chimie (1923), t. XXVIII, p. 179-181.
23. J. JANNASCH et J. LESINSKY : Deutsche Chem. Ges. (1894), t. XXVI, p. 2908.
24. H. ROSE et J. JANNASCH : D. Ch. G. (1894), t. XXVII, p. 2127.
25. E. RUPP : Z. Anal. Chem. (1903), t. XLII, p. 732-735.
26. JANNASCH et W. GOTTSCHALK : J. für Prakt. Chem. (9-6-1906), t. LXXIII, p. 497-529.
27. W. IPATIEW et W. WERTHOWSKY : D. Ch. G. (7-1911), t. XLIV, p. 1755-1758.
28. F. FEIGL et H. ORDELT : Zeits. für anal. Chem. (1925), t. LXV, p. 448.
29. R. BERG : Zeits. anal. Ch. (1927), t. LXXII, p. 177-179.
30. R. SPACU et P. SUCIU : Z. anal. Ch. (1933), t. XCXIII, p. 260-261.
31. C. MOHR : Zeits. anorg. Ch. (3-1932), t. CCVIII, p. 313-316.
32. A. PINKUS et J. PERNIES : Bulletin Société Chimie de Belgique (1928), t. XXXVII, p. 267-283.
33. R. BERG et M. TEITELBAUM : Zeits. anal. Chem. (1930), t. CLXXXIX, p. 101-112.
34. J. TAKAGI et Y. NAGASE : J. Pharm. Soc. Japan. (1936), 56, 74, 76
35. H. WILLARD et D. HALL : Am. Chem. Soc. (10-1922), t. XLIV, p. 2253-2254.
36. L. KIEFT et G. C. CHANDLEE ' Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1936), 8, p. 392.
37. M. BOHET : J. de Pharmacie de Belgique (1929), 11, p. 805-810, 825-831, 845-850, 865-899.
38. PELLET : Bulletin de la Société Chimique de France (1876), 26, p. 248.
39. MOHR : Traité Chimie anal. 7e édition (1896), p. 241.
40. E. RUPP et C. SCHAUMANN : Zeits. anorg. Chem. (23-10-1902), t. XXXII, p. 359-361.
41. PAT. MUIR : Chemical News (1876), t. XXXIII, p. 39.
42. P. MUIR : J. of the Chemical sociéty (1877), t. I, p. 658.
43. P. MUIR : Chemical News (1878), t. XXXVI, p. 211.
44. EHRENFELD : Zeits. anal. Chem. (1907), t. XLVI, p. 710-711.
45. MOSET : Zeit. anal. Chem. (1907), t. XLVI, p. 223-241.

46. E. VASSALO : Gazz. Chim. ital. (10-1911), t. XLI, 2, p. 204-212.
47 W. STRECKER et A. HERMANN : Zeits. anal. Chim. (1927), t. LXXII, p. 5 à 11.
48. P. MUIR : Journal of the Chemical Society (1877), t. II, p. 45.
49. C. REICHARD : Zeits. anal. Chem. (1899), fasc. 2, t. XXXVIII, p. 100-101.
50. BUISSON et FERREY : Journal de Pharmacie et Chimie (1874), 20, p. 210-211.
51. J. STAUB : Zeit. anal. Chem. (1929, t. LXXVI, p. 108-112.
52. J. STAUB et E. MIHALOVITS : Ph. halle (1932), 74, p. 685.
53. L. FAUCHON et L. VIGNOLI : J. de Pharmacie et de Chimie, 8e série, t. XXVI, 1er nov. 1937.
54. M. L. MALAPRADE : Bulletin de la Société chimique de France (1938), 5, p. 1279.
55. J. GONZALES et CARRERO : La Farmacia Mod (1935), p. 134-143.
56. R. BERG : J. für Prakt. Ch. (1927), t. CXV, p. 178-185.
57. H. S. REIDERER : J. Am. Ch. Society (1903), 25, p. 907.
58. H. KUBINA et PLICHTA : Zeit. anal. Chem. (1927), t. LXXII, p. 201-207.
59. JOS. HANUS et ANT. JOLECK : Bulletin de l'Académie des Sciences de Bohême (1923) et Chem. Listy (1925), t. XVIII, p. 283.
60. KURTENACKER et WERNER : Zeit. anorg. Chem. (1922), t. CXXIII, p. 166-170.
61. Zeit. anorg. Chim. (1901), t. XXXIX p. 506-508.
62. G. REISSAUS : Zeit. anal. Chem. (1927), t. LXX, p. 300-308.
63. W. STRECKER et A. HERMANN : Zeit. anal. Chem. (1927), t. LXXII, p. 5 à 11.
64. MAHLER : Thèse de Doctorat en Pharmacie, Strasbourg 1928.
65. BOUTROS : Thèse de Doctorat en Pharmacie, Strasbourg 1941.
66. ZACHARIE : Thèse de Doctorat en Pharmacie, Strasbourg 1942.
67. ALEX CLASSEN et A. VON REISS : Deutsche Chem. Gesellschaft (1882), t. XIV, p. 1622-1623.
68. G. KORTMANN : D. Ch. Ges. (1892), t. XXIV, p. 2749.
69. DMITRI BALACHOWSKY : Bulletin Soc. Chim. (1900), 23, p. 799.

70. KARL WIMMENHAUER : Zeit. anorg. Chem., t. XXVII, p. 1 à 22 (11-4-1902).
71. BRUNCK : Deutsche Ch. Ges., t. XXXV, p. 1871-1873 (24-5-1902).
72. H. PAWECK et E. WALTHER : Zeit. anal. Chem. (1924), t. LXIV, p. 89-96.
73. FESET : Zeit. anal. Chem. (1908), t. XLVII, p. 401-402.
74. F. J. METZEYER et H. BEANS : Am. Chem. Society, t. XXX, p. 589-593 (4-1908).
75. R. C. BRENNER : Am. Ch. Soc., t. XXXII, p. 1231-1237, (10-1910).
76. P. POCH : Ann. Soc. Esp. de Ph. et Ch., t. XVI, p 520 à 533 (6-1918).
77. E. ZINTL et A. RAUCH : Zeit. anorg. Ch., t. XXXIX, p. 397-410 (10-1924).
78. LAPORTE : Société de Pharmacie de Paris (1923).
79. L. CUNY et C. POIROT : J. Pharmacie et Chimie, t. XXVIII, p. 215-223 (10-1923).
80. KURTHY et H. MULLER : Biochem. Zeitung; t. CXLVII, p. 377-384 (1924).
81. KURTHY et H. MULLER : Biochem. Zeitung, t. CXLIX, p. 235-238 (1924).
82. TEITELBAUM : Zeits. anal. Chem. (1930), t. LXXXII, p. 366-374.
83. GIRARD et FOURNEAU : Bulletin Société de Chimie, 4, 37, p. 1669 (1925).
84. J. STONE : J. Soc. Chim. Ind. (1887), 5, 416.
85. SULZABERGER : Journal of the Am. Pharm. Ass. 16 (1927), p. 218.
86. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN : Bioch. Ztg. (1928), 193, p. 53-61.
87. B. GLASSMANN : Z. physiolog. Chem. (1927), 172-300, d'après Chem. Abstr. (1928), 22, 191.
88. PAGET, LANGERON et DEVRIENT : J. Ph. Ch., 85 (1932), 15, p. 600.
89. HALL et POWELL : Quat. Journ. of Pharm. and Pharmacogy (1933), 41, 628.
90. LABAT et PERY : Bulletin Société de Chimie de Bordeaux (1923), n° 4.
91. MAURICE BOHET : Journal Ph. Belgique (1929).

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 10

PREMIER CHAPITRE

Travaux effectués sur le dosage du bismuth 13

DEUXIEME CHAPITRE

Etude personnelle. — Examen critique de certaines méthodes de réduction. — Essais de mise au point d'une technique 37

TROISIEME CHAPITRE

Examen de la méthode chromométrique directe. — Critique. — Chromométrie indirecte. — Utilisation de l'iodométrie : étude personnelle 44

QUATRIEME CHAPITRE

Utilisation de la manganimétrie dans le cas de l'emploi du mélange nitro-chromique. — Critique. — Mise au point. — Résultats 54

CINQUIEME CHAPITRE

Etude de certains sels complexes de bismuth : avantages à engager le bismuth sous cette forme. — Etude du tartrate de bismuth, de l'iodobismuthate de quinine. — Essais d'application au dosage du bismuth dans le sous-nitrate et le carbonate 60

CONCLUSION 70

BIBLIOGRAPHIE 72

Vu :

Clermont-Ferrand, le 10 Janvier 1944.

Le Président du Jury :
P. CORDIER.

Vu et Approuvé :

Clermont-Ferrand, le 12 Janvier 1944.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :
A. SARTORY.

Vu et Permis d'Imprimer :

Clermont-Ferrand, le 13 Janvier 1944.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur :
Le Vice-Président du Conseil de l'Université :
A. DANJON.